

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

С. Бекеша, Є. Сливко, Н. Білик

МЕТОДИ МІНЕРАЛОГІЧ- НИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Цикл лекцій
Частина 2

Львів
ЛНУ імені Івана Франка
2013

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МІНЕРАЛІВ

Тема 6. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ

Рентгенівські методи дослідження речовини завдяки простоті й доступності широко застосовують у сучасних лабораторіях. Вони ґрунтуються на використанні відкритих 1895 р. німецьким фізиком В. Рентгеном Х-променів, які в подальшому назвали його іменем. У 1912 р. німецький фізик М. Лауе відкрив явище дифракції рентгенівських променів у кристалах. Так було підтверджено припущення про закономірну ґраткову будову кристалів і виявлено хвильову природу рентгенівських променів. З'ясували, що довжина їхньої хвилі у 10 тис. разів менша від довжини хвилі видимого світла, тобто сумірна з міжатомними відстанями в кристалічних структурах речовин, вона становить 10^{-10} – 10^{-7} см.

Завдяки відкриттю дифракції рентгенівських променів у кристалах стало можливим, з одного боку, за допомогою кристалів досліджувати рентгенівські промені, а з іншого, – за допомогою цих променів вивчати будову кристалів. Другий напрям назвали *рентгеноструктурним аналізом*.

Рентгенівське випромінювання виникає внаслідок різкого гальмування потоку вільних електронів, які рухаються з великою швидкістю. Джерелом рентгенівського випромінювання слугує гальмівна речовина. Прилади, за допомогою яких отримують рентгенівські промені, називають рентгенівськими трубками. Серед них найбільше поширені електронні трубки.

Електронна трубка – це запаяний скляний циліндр з двома металевими електродами – катодом і анодом. Джерелом електронів слугує вольфрамова спіраль катода. У разі пропускання через неї електричного струму вона нагрівається, і завдяки термоелектричній емісії у вакуумі з'являється велика кількість електронів. Якщо до полюсів трубки прикласти високу напругу (~ 30 – 50 кВ), то електрони з великою швидкістю (~ 10 км/с) попрямують до анода. Під час гальмування електронів речовиною анода кінетична енергія кожного з них трансформується в квант Х-променів, тобто речовина анода внаслідок бомбардування електронами випромі-

нює рентгенівські промені. Зазначимо, що в рентгенівське випромінювання перетворюється лише близько 2 % кінетичної енергії електронів, решта 98 % перетворюється в теплову енергію. Тому для запобігання перегріванню і плавленню анод охолоджують водою.

Залежно від режиму роботи трубки (від напруги на її полюсах), а також від того, яка речовина слугує анодом, виникають два види випромінювання: *біле (гальмівне)* та *характеристичне*. У разі порівняно низької напруги електрони катода не проникають глибоко в атоми речовини анода, гальмування відбувається лише тонким поверхневим шаром анода. Більшість електронів, що гальмують, гублять різну частину своєї енергії і випромінюють кванти, які дають у сукупності хвилі різної енергії та різної довжини. Унаслідок цього виникає суцільний (неперервний) спектр випромінювання, який складається з хвиль різної довжини й інтенсивності. Таке випромінювання називають білим, суцільним або гальмівним. Біле випромінювання не залежить від речовини анода.

Поява характеристичного випромінювання пов'язана з тим, що в разі підвищення напруги на полюсах трубки швидкість електронів збільшується до такого ступеня, що вони проникають у глибокі рівні (оболонки) атомів речовини анода і можуть вибити один із внутрішніх *K*-електронів. Атом стає менш стабільним, і тоді на вакантне місце вибитого *K*-електрона переходить електрон з віддалених від ядра вищих енергетичних *L*- або *M*-рівнів; він випускає надлишок енергії у вигляді квантів рентгенівського випромінювання, яке називають характеристичним, або дискретним. Оскільки різниця в значеннях енергії між двома рівнями пов'язана з електронним станом атома анода, то й довжина низки хвиль випромінювання кванта буде чітко визначеною, характерною для атомів, якими складений анод. Тому довжина хвилі цих променів залежить тільки від речовини анода. Зазначимо, що чим більший атомний номер речовини, з якої виготовлений анод, тим коротша довжина хвилі рентгенівського спектра. Подальше підвищення напруги призводить до зростання інтенсивності характеристичних променів, тоді як довжина їхніх хвиль не змінюється, оскільки різниця енергій атомних рівнів не залежить від напруги на трубці. Переходи електронів з одного рівня на інший супроводжуються

випусканням квантів різної енергії, тому й довжини хвиль, які випускають, будуть різними. Унаслідок цього спектр характеристичного випромінювання складається із груп (або серій) ліній, які відрізняються за довжиною хвилі.

Кількість серій визначена кількістю електронних оболонок атомів, які випромінюють рентгенівські промені. Отже, довжини хвиль характеристичної частини спектра залежать від порядкового номера речовини анода (Z), а їхні значення – від рівнів, з якими пов'язані електронні переходи. Найінтенсивнішими лініями характеристичного випромінювання є лінії K -серії, які утворюються внаслідок переходу електронів з ближнього L - на найближчий до ядра K -рівень. Відповідна цьому переходу хвиля має більшу довжину та інтенсивність, її позначають у спектрі як $K\alpha$. Якщо перехід електрона відбувається з M - на K -рівень, то хвилю позначають як $K\beta$ (рис. 1).

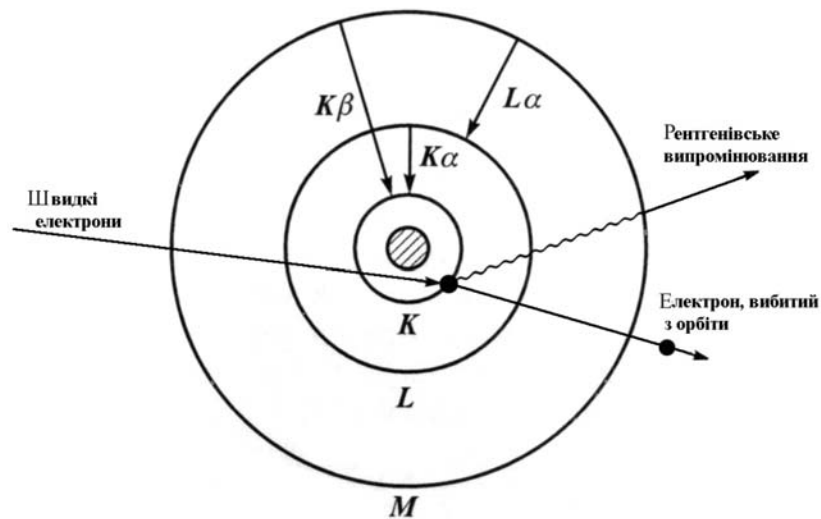


Рис. 1. Електронні переходи в атомі речовини, з якими пов'язана поява характеристичного рентгенівського випромінювання.

Якщо довжина рентгенівських хвиль $\lambda < 0,1$ нм, то таке випромінювання називають *жорстким*, якщо ж $\lambda > 0,1$ нм, то випромінювання *м'яке*. Спектр характеристичного випромінювання на-

кладається на суцільний (білий) спектр. Тому кожна рентгенівська трубка є генератором двох незалежних один від одного видів випромінювання: *білого (поліхроматичного)*, яке містить хвилі всіх довжин, і *характеристичного (монохроматичного)* з хвилями чітко визначеної довжини.

Будь-яка речовина рентгенівські промені частково поглинає (абсорбує), частково відхиляє і частково розсіює. Поглинання частото переважає, причому звичайно ступінь поглинання зростає зі зменшенням енергії рентгенівського променя. Поглинання рентгенівського кванта певної енергії звичайно більше у “важких” елементів (з високим атомним номером), ніж у речовинах, які складені “легшими” елементами.

Для багатьох аналітичних досліджень ліпше, щоб усі рентгенівські промені в пучку мали одну довжину хвилі, тобто деякі аналітичні методи потребують використання *монохроматичного* рентгенівського випромінювання. Одним зі способів одержання такого випромінювання є використання *абсорбційних фільтрів*. Поліхроматичне випромінювання, одержане на мішені з чистого металу, пропускають через металеву фольгу. Наприклад, перед проходженням через фільтр співвідношення інтенсивностей сигналів від мідного анода CuK_α і CuK_β у нормальному випадку становить 5:1. Після проходження через нікелевий фільтр оптимальної товщини це співвідношення може досягати 500:1. Сигнал CuK_β можна видалити повністю, збільшивши товщину фільтра, однак у цьому разі суттєво зменшиться кількість прохідного випромінювання CuK_α . Найліпшим фільтром для одержання практично монохроматичного випромінювання з характеристичного випромінювання елемента з атомним номером Z є матеріал, який складається з атомів з атомним номером $Z - 1$. Наприклад:

Елемент анода (Z)	Елемент фільтра ($Z - 1$)
Cu	Ni
Co	Fe
Fe	Mn
Cr	V
Mo	Nb

У більшості випадків K_β -рефлекси не дають змоги отримати ніяких нових корисних даних про досліджувану структуру. Усі

дані можна одержати за допомогою чітких K_{α} -рефлексів. Проте в окремих випадках K_{β} -рефлекси можуть принести користь; за великих кутів ковзання на коротших K_{β} -променях можна зареєструвати відбиття, які не реєструють на K_{α} -променях. Окрім того, під час вимірювання інтенсивностей відбиттів можна використати K_{β} -рефлекси для оцінювання дуже сильних K_{α} -відбиттів.

Зафіксувати рентгенівські промені можна, передусім, на фотоплівці. Для виявлення рентгенівських пучків та оцінювання їхньої інтенсивності застосовують фотографічні плівки з особливо товстим емульсійним шаром. Під дією рентгенівських променів плівка чорніє. Ступінь потемніння плівки в кожній її точці (аж до рівня насичення) залежить від кількості рентгенівських квантів, що на неї потрапили. Їхня кількість зумовлена як інтенсивністю рентгенівського джерела, так і часом експозиції. Фотографічні плівки досить зручні для записування рентгенівського випромінювання, особливо слабого, проте вони не дають інформації стосовно довжини хвиль або енергій рентгенівських променів у пучках.

Використовують ще флуоресцентні екрани. Це скляні поверхні, вкриті речовиною типу сульфиду цинку, який флуоресцює в разі опромінення рентгенівськими променями. Такі екрани легко насичуються і тому дають дуже мало інформації стосовно інтенсивності пучка та зовсім ніякої інформації стосовно довжини хвиль виявленого рентгенівського випромінювання.

Для фіксації рентгенівських променів використовують також сцинтиляційні лічильники, в яких екрани об'єднані з фотопомножувачем. Він підраховує кількість окремих світлових фотонів (сцинтиляцій), які виникають під час удару квантів рентгенівського випромінювання об екран. Такі екрани вкриті натрієво-йодистим фосфором або активованим талієм. Сцинтиляційні лічильники високоефективні, їх можна застосовувати для визначення слабких рентгенівських пучків. Проте вони не дають інформації стосовно довжини хвиль рентгенівських променів, які викликають сцинтиляції. Ці лічильники виявилися найкориснішими у визначенні високоенергетичних рентгенівських променів.

Широко використовують у лабораторіях різні *йонізаційні пристрої*, робота яких ґрунтується на йонізуючій дії рентгенівських променів на газ. Електроди протилежної полярності збира-

ють іони, які утворюються під час іонізації, після чого в електричному ланцюзі записують зміну різниці потенціалів між електродами. Цей метод застосовують у лічильниках Гейгера. Кожний увібраний фотон рентгенівського випромінювання йонізує деяку кількість атомів газу в лічильнику і спричиняє появу позитивно й негативно заряджених іонів. Вони, відповідно, призводять до лавинної генерації йонів. Отже, іонізаційний пристрій збільшує (або помножує) вихідні рентгенівські сигнали.

За допомогою йонізаційних пристроїв, сцинтиляційних лічильників та фотоплівки не можна вимірювати довжину хвилі рентгенівських променів. Для цього застосовують *твердофазові рентгенівські детектори*. У них рентгенівський квант генерує електричну відповідь, пропорційну його енергії, і таким способом можна визначити енергетичний спектр пучка поліхроматичного рентгенівського випромінювання. Твердофазові детектори (або детектори розсіювання енергії) дають змогу визначати як розташування рентгенівського променя, так і його енергію (або довжину хвилі).

Рентгеноструктурний аналіз

Ця назва повністю відображає суть аналізу: аналіз структури речовини за допомогою рентгенівських променів. Кожний мінерал має характерне тільки для нього розташування у просторі атомів та йонів. Саме кристалічна структура визначає індивідуальність кожного мінерального виду.

З'ясувати кристалічну структуру мінералу означає дати повну характеристику її елементарної комірки (тобто елемента повторюваності): визначити сингонію, просторову групу симетрії, якій підпорядковане розташування атомів, іонів в елементарній комірці, лінійні й кутові параметри.

Кристалічну структуру характеризують також набором міжплощинних відстаней d та відносних інтенсивностей I відображень рентгенівських променів кожною системою паралельних атомних площин, тобто площин, більш або менш щільно заселених атомами, відстані між якими є міжплощинними відстанями d .

Індивідуальність кристалічної структури та її характеристик для кожного мінерального виду забезпечує вирішення оберненого

завдання: діагностику мінерального виду та його різновидів за експериментально знайденими структурними характеристиками аналізованої фази. Зазвичай такими характеристиками є набори міжплоскощинних відстаней та відносних інтенсивностей, рідше – параметри елементарної комірки.

Принциповою основою рентгеноструктурного аналізу є дифракція рентгенівських променів у періодичних структурах, яку відкрив і теоретично обґрунтував 1912 р. М. Лауе. Дослідник уважав, що електронні оболонки атомів, які утворюють кристал, взаємодіють з пучком рентгенівських променів, тобто розсіюють його в різних напрямках, зумовлюючи появу вторинних променів, які дифрагують між собою. Однак дифраговані промені поширюються лише в тих напрямках, у яких вторинні хвилі перебувають в одній фазі, а це означає, що різниця ходу відповідає цілому числу довжин хвиль: $\Delta = n\lambda$.

У 1913 р. англійський фізик У. Л. Брегг припустив, що дифракцію рентгенівських променів у кристалах можна геометрично інтерпретувати як їхнє “відбиття” вузловими (атомними) площинами тривимірної ґратки, які можна провести через вузол атомного ряду так, щоб промінь, що падає, і дифрагований (“відбитий”) промінь мали з цими площинами однакові кути θ . “Відбиття”, очевидно, відбудеться лише в тому випадку, коли хвилі, розсіяні паралельними площинами, будуть у фазі, тобто підсилуватимуть одна одну.

Якщо припустити, що серія атомних площин орієнтована щодо первинного пучка рентгенівських променів S_0 так, що відбувається дифракція в деякому напрямі S_1 , то різниця ходу падаючих і відбитих променів повинна дорівнювати цілому числу довжин хвиль. А це залежатиме від довжини хвилі λ рентгенівського випромінювання, відстані між сусідніми атомними площинами d і кута θ , під яким розміщуються площини щодо падаючого променя в момент відбиття. Усі ці величини пов’язані рівнянням, яке вивели 1913 р. незалежно один від одного англійські фізики У. Л. Брегг та У. Г. Брегг і російський кристалограф Г. Вульф. Рівняння Бреґга–Вульфа виглядає так:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

де θ – кут, під яким рентгенівські промені падають і дифрагують (“відбиваються”) від паралельних атомних площин; d – відстань між двома паралельними атомними площинами (міжплощинна відстань), нм; n – ціле число (порядок відбиття), яке визначене різницею ходу променів, відбитих сусідніми площинами, 1, 2, 3 ... n ; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм.

Схематично “взаємодію” рентгенівських променів з кристалом показано на рис. 2.

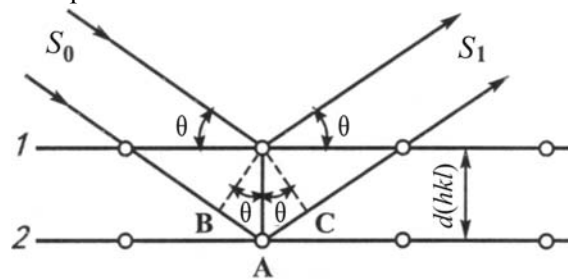


Рис. 2. Явище дифракції рентгенівських променів від атомних площин кристалічної ґратки.

Рівняння Брегга–Вульфа дає змогу, знаючи λ і експериментально виміряні кути θ , визначити міжплощинну відстань d , яка є числовою характеристикою структури заданої кристалічної речовини. Чим складніша кристалічна структура мінералу, тим більшу кількість площин зі своїм d можна зафіксувати в ній. Чим щільніше заселена площина атомами (або чим вище атомний номер атомів, що заселяють площини), тим вища інтенсивність променя, відбитого цією площиною (точніше, сукупністю паралельних площин з d), оскільки практично відбувається не просте відбиття рентгенівських променів, а їхня взаємодія з атомами речовини.

Для переходу від експериментально визначеного значення θ або обчисленого за формулою значення міжплощинної відстані d до розміру елементарної комірки як характеристики кристалічної структури мінералу необхідно проіндексувати відбивні площини, позначивши їх відповідними символами. Такими символами відбивних площин є їхні індекси hkl , які визначають просторове положення кожної атомної площини в елементарній комірці щодо вибраних у ній координатних осей.

Отже, дифракційна картина є індивідуальною характеристикою кристала, тому її можна використовувати як еталон, що дає змогу відрізнити одну кристалічну речовину від іншої.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Джонс М. П. Прикладная минералогия / М. П. Джонс. – М., 1991.
2. Методы минералогических исследований : [Справочник] / [под ред. А. И. Гинзбурга]. – М., 1985.
3. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов / В. И. Михеев. – М., 1957.
4. Пушаровский Д. Ю. Рентгенография минералов / Д. Ю. Пушаровский. – М., 2000.
5. Сливко Є. М. Мінералогічний аналіз : Текст лекцій / Є. М. Сливко. – Львів, 2004.
6. Современные методы минералогических исследований. – М., 1969.

Тема 7. РЕНТГЕНІВСЬКІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МІНЕРАЛІВ

Рентгенівські методи дослідження кристалічних речовин поділяють на *монокристалні* та *порошкові*.

Для отримання дифракційної картини (рентгенограми) з кристала можна використати або біле (поліхроматичне) рентгенівське випромінювання, яке містить увесь спектр довжин хвиль, або характеристичне (монохроматичне), яке містить хвилі певної довжини. У першому випадку за досліджуваний об'єкт беруть нерухомий монокристал. Тоді, виходячи з аналізу рівняння Брегга–Вульфа, у суцільному рентгенівському спектрі для кожної серії атомних площин знайдеться промінь з довжиною хвилі, яка задовольнить умови дифракції, з кристала отримають усі дифракційні промені, які виникнуть одночасно. Цей метод отримання дифракційної картини відомий як *метод Лауе*.

У разі використання монохроматичного випромінювання для отримання дифракційної картини з монокристала необхідно змінювати його орієнтацію щодо падаючого рентгенівського променя, щоб якомога більша кількість атомних сіток опинилась у від-

бивному положенні, яке задовольняє умову Лауе. Для цього використовують обертання кристала, а сам метод називають *методом обертання*. У цьому випадку дифраговані промені виникатимуть послідовно в міру того, як відповідні серії атомних сіток опиняться у відбивному положенні.

Такого ж ефекту можна досягнути не обертанням монокристала, а використанням як досліджуваного об'єкта дрібнокристалічних порошків. У цьому випадку серед хаотично розміщених у порошку кристаликів знайдуться такі, положення атомних площин яких задовольнятиме рівняння дифракції рентгенівських променів. Цей метод отримання дифракційної картини з полікристалічних об'єктів відомий як *метод порошку*, або метод *Дебая–Шеррера*.

Метод Лауе використовують, зазвичай, на попередніх стадіях дослідження, він дає змогу отримувати рентгенограми з нерухомого монокристала. Кути між серіями атомних площин і падаючим пучком рентгенівських променів не змінюються впродовж знімання. Дифраговані промені різних довжин хвиль білого випромінювання фіксують у вигляді плям (відбиттів) різної інтенсивності на пласкій фотоплівці, яка розміщена безпосередньо за кристалом перпендикулярно до первинного пучка. На рентгенограмі, яку називають *лауеграмою*, дифракційні плями групуються по еліпсах, параболах і прямих, які відповідають відбиттям від площин певної зони. Кожній зональній кривій на лауеграмі відповідає певний кристалографічний напрям (вісь зони). Координатним напрямом з малими періодами ідентичності відповідають зональні криві з яскравими плямами. Атомні площини, рівно нахилені до первинного рентгенівського променя, дають на рентгенограмі відбиття, які однаково віддалені від центральної плями – сліду первинного пучка.

Така рентгенограма дає змогу визначити симетрію кристала у напрямі, який збігається з первинним пучком. Окрім того, за дифракційними плямами лауеграми можна оцінювати якість досліджуваного монокристала, досконалість його структури, виявляти наявність двійників. Метод використовують також для орієнтування кристала в потрібному напрямі, що часто виявляється необхідним для подальших структурних досліджень іншими методами.

На рис. 3 зображено лауеграми, зняті з різних за морфологією кристалів хромшпінеліду із кімберлітової трубки Південна

(Східне Приазов'я): сплющеного по осі L_3 октаедра, ізометричного кристала октаедричного габітусу з дрібними гранями на місці $\{110\}$ і складно ограненого (міріоедричного) кристала. Простежується чітка закономірність у зміні внутрішньої досконалості (дефектності) кристалів у випадку ускладнення огранювання індивідів. Якщо у хромшпінелідів з дрібними гранями на поверхнях (110) явище астеризму (розщеплення дифракційних плям на лауеграмах) невиразне (блоковість внутрішньої будови тільки назріває) (див. рис. 3, *б*), то в міріоедричних кристалах це явище дуже яскраве (див. рис. 3, *в*). Аналіз лауеграм свідчить, що, найімовірніше, багаті на грані хромшпінеліди формувалися за умов незначного пересичення, коли розчинення і регенерація часто змінювали одне одного, а самі процеси супроводжувалися пластичною деформацією індивідів (що виявляється в розщепленні дифракційних плям на їхніх лауеграмах).

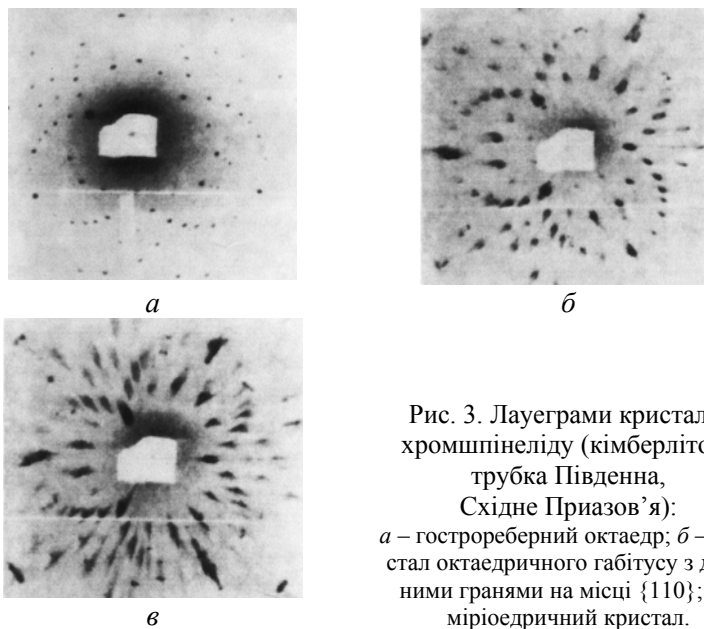


Рис. 3. Лауеграми кристалів хромшпінеліду (кімберлітова трубка Південна, Східне Приазов'я):
a – гострореберний октаедр; *б* – кристал октаедричного габітусу з дрібними гранями на місці $\{110\}$; *в* – міріоедричний кристал.

Метод обертання. Оскільки в методі Лауе використовують суцільний спектр, тобто випромінювання різними довжинами

хвиль, то визначення параметрів елементарної комірки утруднене. Для вирішення цього завдання використовують монохроматичне випромінювання в методі обертання навколо певного кристалографічного напрямку попередньо орієнтованого монокристала. Кристал розміщують у циліндричній камері й суміщають з її віссю певний кристалографічний напрям кристала. Навколо цього напрямку і обертається кристал. Рентгенівську плівку розміщують з внутрішнього боку циліндричної касети.

Рентгенівський промінь певної довжини λ , спрямований перпендикулярно до осі обертання кристала, проходить через нього і дифрагує не тільки від атомних площин, паралельних до осі обертання, а й від площин, розміщених під певними кутами θ до цієї осі. У разі обертання кристала на 360° плоскі сітки, паралельні до осі обертання, стають у відбивне положення два рази, тоді як площини, нахилені до цієї осі, дадуть чотири відбиття.

Промені, дифраговані від різних серій атомних площин, утворюють конуси, центральні кути яких задовольнятимуть умову Лауе. Діаметр циліндричної касети ($\varnothing = 57,3$ мм), у яку закладають плівку, підібраний так, щоб значення кута θ визначалося за відстанню між нульовою і n -ю лініями (мм), які, відповідно, залежать від кутів розхилу дифракційних конусів. Знаючи кути θ і довжину використаної хвилі λ , можна легко визначити період ідентичності того напрямку кристала, навколо якого він обертася.

Порошкова рентгенометрія мінералів (метод Дебая–Шеррера). Досить часто мінерали не утворюють кристалів, за якими можна виконувати монокристалічні рентгенівські дослідження, а наявні лише в полікристалічному стані. У цьому разі єдино можливим є метод порошку – метод Дебая–Шеррера. Фактично це головний метод рентгенографії, який дає змогу визначити хімічний склад і фазовий стан сполуки, параметри елементарної комірки, симетрію, ступінь кристалічності й навіть розшифрувати кристалічну структуру. Для аналізу потрібна невелика кількість речовини (декілька міліграмів), що особливо важливо для дослідників, які працюють з мікрровключеннями в кристалах.

Полікристалічний об'єкт (порошок) містить безліч дрібних кристаликів різного орієнтування. Тому якщо на такий взірець спрямувати пучок рентгенівських монохроматичних променів пе-

вної довжини хвилі λ , то завжди у відбивному положенні знайдеться велика кількість атомних площин, для яких виконується рівняння Брегга–Вульфа. Однотипні серії площин з однаковими міжплощинними відстанями d , які розміщені під кутом θ до первинного пучка, незважаючи на їхню різну до нього орієнтацію, відбиватимуть рентгенівські промені під одними й тими ж кутами (рис. 4). Сукупність дифракційних променів від системи паралельних площин, які утворюють кут 2θ з первинним пучком, дає дифракційний конус з кутом розхилу 4θ . Вісь такого конуса збігається з первинним променем, а власне конус утворюватимуть “відбиті” промені. Отже, одночасно створюються умови для відбивання рентгенівських променів від атомних сіток з іншими міжплощинними відстанями d , зміна яких призводить до зміни кутів θ , тому загальна картина дифракційних променів матиме вигляд системи конусів, віссю яких буде власне первинний промінь.

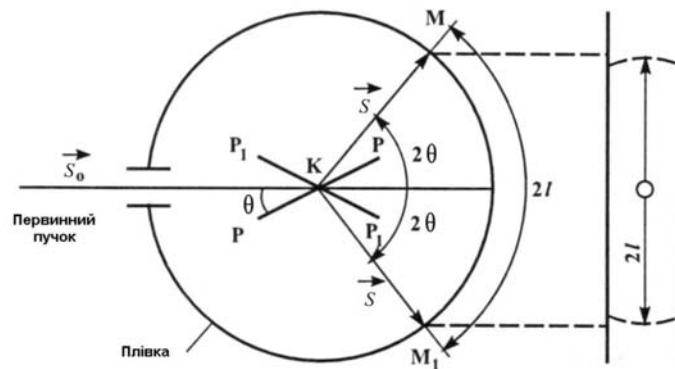


Рис. 4. Схематична будова камери Дебая–Шерера.

Для фіксації повної дифракційної картини, отриманої від полікристалічного зрізця, використовують рентгенівську плівку, яку поміщують у циліндричну камеру (типи РКД-57, РКУ-86, РКУ-114, числовий індекс відображає діаметр камери). Плівку з зафіксованими на ній слідами дифракційних конусів у вигляді кілець або симетрично розміщених дуг (ліній) називають *дебасграмою*. Вимірявши відстань $2l$ (мм) між двома дужками дебаєграми, можна отримати такі співвідношення:

$$360^\circ = \pi D, \text{ мм}; 4\theta = 2l, \text{ мм},$$

де D – внутрішній діаметр рентгенівської камери.

З такого співвідношення складають пропорцію:

$$360^\circ : 4\theta = \pi D : 2l, \text{ мм}.$$

Звідси

$$\theta = \frac{360^\circ \cdot 2l}{4\pi D} = \frac{90^\circ \cdot 2l}{\pi D} = K \cdot 2l, \text{ де } K = \frac{90^\circ}{\pi D}.$$

У разі використання камери РКД-57 ($D = 57,3$ мм) коефіцієнт K дорівнюватиме 0,5, тобто $\theta = l$ (мм). Це суттєво спрощує розрахунок дебаєграми. Для збільшення роздільної здатності камери збільшують її радіус у кратну кількість разів – звідси назви камер: РКУ-86, -95, -114. Потім, вимірявши відстань $2l$ між симетричними дугами (лініями) рентгенограми і кут θ , за формулою Бреґга–Вульфа обчислюють значення міжплощинних відстаней d для кожної серії атомних площин досліджуваного взірця.

Значимо, що застосування камер великого діаметра збільшує час одержання дифракційної картини від 1–2 год у РКД до 10 год у РКУ-114. Джерелами рентгенівських променів є установки УРС-2,0, УРС-0,1.

Скільки може бути ліній (дуг) на дебаєграмі та від чого залежить їхня кількість? Теоретично їх може бути дуже багато, оскільки це залежить від кількості різних значень d , яких безліч. Практично кількість ліній порівняно незначна з таких причин.

У разі симетричних сіток значення d повторюються. Наприклад, у примітивній кубічній ґратці значення d однакове у трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Кристалики, орієнтовані у пробі щодо вихідного променя під відповідним кутом θ , даватимуть у трьох положеннях однакові конуси променів, тобто інтенсивність ліній буде найбільшою. Для тетрагональних ґраток таких положень два. У ромбічних ґратках усі три головні міжплощинні відстані різні, тому кристали дають більше ліній, однак їхня інтенсивність менша. Це ж стосується моноклінної та ромбічної ґраток.

Звідси впливає таке: за невеликої кількості інтенсивних ліній маємо кубічну ґратку; для кристалів сингоній середньої категорії кількість ліній зростає, а їхня інтенсивність зменшується. Для

кристалів сингоній нижчої категорії характерна велика кількість ліній за невеликої інтенсивності.

Високу точність експериментально отриманих значень θ завдяки великій роздільній здатності та об'єктивну оцінку інтенсивності рефлексів за різкого скорочення часу реєстрації дифракційної картини забезпечує застосування сучасних автоматичних порошкових дифрактометрів типу ДРОН. Цінність використання таких дифрактометрів полягає й у тому, що в разі проведення аналізу однотипних мінералів достатньо отримати й дослідити невелику діагностичну ділянку дифракційної картини, що суттєво пришвидшує аналіз.

Рентгенівський дифрактометр складається з джерела живлення, рентгенівської трубки, гоніометра, лічильника імпульсу, записувального пристрою. Для анодів рентгенівських трубок вибирають тугоплавкі метали з хорошою теплопровідністю (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo). Довжина хвиль характеристичного випромінювання – у межах 0,23–0,07 нм. Важливим вузлом дифрактометра є рентгенівський гоніометр, який дає змогу одночасно реєструвати напрям дифрагованого випромінювання та положення взірця в момент виникнення дифракції рентгенівських променів і детектора в напрямі дифрагованих променів.

У дифрактометрі для реєстрації положень відбитих променів використовують сцинтиляційні лічильники. Лічильник складається з фотоелектронного помножувача (ФЕП) з наклеєним на його фотокатод кристалом, що люмінесціює. Сцинтиляційний лічильник (в окремих випадках – твердофазовий детектор) переміщується навколо взірця і реєструє в кожній точці енергію випромінювання за певний проміжок часу. Вихідний сигнал з ФЕП підсилюється електронною схемою і подається або на самописець, або на ЕОМ.

В основі роботи дифрактометра є одержання повної або часткової рентгенограми (дифрактограми) скануванням взірця за кутом θ між площиною взірця і вихідним пучком рентгенівського випромінювання. У цьому випадку для реєстрації дифрагованого променя лічильник повинен повернутися на кут 2θ щодо вихідного пучка. Сучасні дифрактометри дають змогу отримати порошкову дифрактограму в інтервалі кутів 2θ від 6–8 до 140–160°.

Дифраговані взірцем промені реєструються на рухливій діаграмній стрічці у вигляді окремих піків, висота яких над рівнем фону пропорційна до інтенсивності дифрагованого променя.

Для діагностики мінералу необхідна проба масою мінімум 10 мг; для кількісного аналізу й аналізу глин наважка має бути не менше 50–100 мг.

Підвищення точності визначення кута θ досягають зніманням дебаєграм або записуванням дифрактограм з використанням зовнішнього або внутрішнього стандарту (уведення у пробу 10–20 % еталонної речовини), який слугує для уточнення експериментальних даних, оскільки дає змогу порівняти експериментально одержані для стандарту значення θ_e , їхні обчислені значення θ_p і знайти ту $\Delta\theta$, на яку треба виправити дані аналізованого мінералу.

Розрахунок та інтерпретація дифрактограм

На сучасному етапі нема потреби обчислювати значення d_{hkl} за формулою Брегга–Вульфа, оскільки, знаючи довжину хвилі рентгенівських променів, можна перерахувати значення θ для кожного дифракційного максимуму в міжплощинній відстані тієї серії площин, яка спричинила дифракцію, відповідно до рівняння Брегга–Вульфа. Є таблиці перерахунку значень θ і d , у яких значення d наведені в ангстремах (нанометрах) для випромінювань, що їх використовують на практиці. На дифрактограмі положення піка вимірюють за кутом відбиття 2θ , а його інтенсивність відбиття – за висотою піка. У разі записування дифрактограми зі швидкістю руху лічильника 0,5 град/хв і стрічки 1 200 мм/год точність визначення становить $0,01^\circ$ (2θ). Під час знімання фіксують початок і кінець запису та декілька середніх позначок (самописець робить позначки-штрихи через кожні $0,5$ або $1,0^\circ$).

Дифрактограми розраховують та інтерпретують так. Лінійкою з точністю до 0,5 мм вимірюють відстань від найближчої позначки градусної шкали до максимуму піка, переводять кількість міліметрів у частини градуса і додають (або віднімають) до фіксованого значення кута. Потім ділять отримане значення навпіл, отримують кут θ і за таблицями знаходять значення d/n з урахуванням анода рентгенівської трубки. Визначають інтенсивність піка – вимірюють висоту всіх піків у міліметрах; прийнявши висо-

ту максимального піка за 100 %, визначають інтенсивність решти піків (у відсотках).

Кожна кристалічна фаза порошку має індивідуальну дифракційну картину-спектр зі специфічним розміщенням ліній. За обчисленим набором міжплощинних відстаней d_{hkl} та інтенсивностей дифракційних максимумів можна визначити фазовий склад речовини, порівнявши їх з відповідними даними відомих (еталонних) речовин. Отже, рентгенограму порошку після визначення міжплощинних відстаней використовують для ідентифікації мінералів порівнянням з табличними даними. Найповнішим довідником є Рентгенометрична картотека Об'єднаного комітету дифракційних стандартів (Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, USA). Картотека містить понад 28 000 об'єктів. Пошук у ній виконують за алфавітом, мінералогічною формулою або хімічним складом. Якщо склад невідомий, то використовують ключ, який дає змогу за значеннями міжплощинних відстаней декількох інтенсивних ліній ідентифікувати мінерал. Порядок операцій такий: якщо є суміш мінералів, то вибирають найінтенсивніший пік – його намагаються порівняти. Зазначимо, що в картотечі може бути декілька (наприклад, п'ять–сім) речовин з подібним значенням. Якщо вдається відшукати набір відбиттів за міжплощинними відстанями, характерними для заданої речовини, то завдання пошуку виконане. У випадку негативного результату продовжують вибирати найінтенсивніші піки з тих, що залишилися, і т. д.

Досить ефективним є розшифрування дифрактограм за допомогою комп'ютерних програм. Програма **Match** спрощує розшифрування порошкових дифрактограм. За її допомогою порівнюють дифрактограму заданого зразка з карточками, що містяться в базах даних, і виконують ідентифікацію фаз як у ручному, так і в автоматичному режимах. Передусім на підставі дифрактограми досліджуваного зразка створюють блокнот, у який вносять значення міжплощинної відстані d_a і відповідну цьому піку інтенсивність I , або, якщо відомий кут 2θ , – значення 2θ і відповідну цьому піку інтенсивність I . Далі імпортують дані в програму **Match**. Залежно від того, яку фракцію досліджують, існує можливість задати в програмі ідентифікацію монофракції чи суміші кількох мінералів.

Ідентифікація піків відбувається автоматично. Можна створювати свою базу даних на підставі отриманих експериментальних даних. Найважливіша відмінність від аналогів – можливість підключення безкоштовних баз речовин, які постійно поновлюються. Свіжі бази:

http://www.crystalimpact.com/download/math/reflb/COD_20120823.zip

http://www.crystalimpact.com/download/math/reflb/COD_Inorganic_nics_20120823.zip

Під час розшифрування порошкових дифрактограм можна користуватися програмою FM-MINERAL, яка так само має свою базу даних, що налічує понад 8 001 мінералів та синтетичних фаз. Версія, яку використовують: Free Version of MINER Distributed by Materials Data, Inc., Livermore, CA USA. Copyright 1998-2004 MDI <http://www.MaterialsData.com>.

Бази даних, доступні для вільного користування в INTERNET: WWW-MINCRYST Anatholy V. Chichagov, Institute of Experimental Mineralogy RAN, Chernogolovka, Moscow. Інформаційна система даних зі структур мінералів (2 260 мінералів та синтетичних фаз) містить інтерактивну графічну репрезентацію структур та дифрактограм мінералів.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Методы минералогических исследований : [Справочник] / [Под ред. А. И. Гинзбурга]. – М., 1985.
2. Пушаровский Д. Ю. Рентгенография минералов / Д. Ю. Пушаровский. – М., 2000.
3. Современные методы минералогических исследований. – М., 1969.

Тема 8. МОЖЛИВОСТІ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ В МІНЕРАЛОГІЇ

Нині мінералогічні дослідження щораз ширше залучають для розшуків і розвідки родовищ корисних копалин різного типу. Мінерали, які використовують для розшуково-оцінних досліджень, повинні відповідати трьом головним умовам: 1) бути генетично пов'язаними з процесами формування родовищ; 2) мати достатньо

контрастні й доступні для експресного визначення характеристики;
3) бути достатньо поширеними на території робіт.

Рентгенівські методи дають змогу експресно, об'єктивно й спрямовано виявляти тонкі особливості складу і структури мінералів, виділяти структурно-типоморфні ознаки низки мінералів, пов'язаних з рудними й нерудними корисними копалинами.

Діагностика головних груп польових шпатів

Наявність у пробі незначної кількості (декілька масових відсотків) польового шпату можна визначити на рентгенограмі за рефlekсами 040 і 002 у ділянці кутів $2\theta = 27\text{--}28^\circ$ (Cu-випромінювання). Між калієвими польовими шпатами і плагіоклазами найбільші відмінності має параметр a , який змінюється від 0,815–0,825 нм у натрієвих польових шпатах до 0,855–0,860 нм у калієвих. Крім того, у плагіоклазах, які охоплюють Na-польові шпати, рефлекс $\bar{2}01$ фіксують на куті $2\theta = 22^\circ$ (Cu-випромінювання). У лужних польових шпатах положення цього рефлексу залежить від вмісту Na і змінюється від 21° для чистих калієвих різновидів до 22° для натрієвих.

Наявність у пробі кварцу утруднює діагностику складу лужного польового шпату, оскільки рефлекс кварцу на куті $2\theta = 20,86^\circ$ накладається на відбиття $\bar{2}01$ польового шпату. Доцільно звернути увагу на сильне відбиття на куті $2\theta = 26,64^\circ$ (це кварц!) у разі знімання на Cu-випромінюванні. У цьому випадку склад польового шпату діагностують за окремою формулою.

Плагіоклази мають складніший ізоморфний ряд, ніж лужні польові шпати, тому дифракційні відбиття також складніші. Положення відбиттів залежить від хімічного складу мінералу. До них належать рефлекси 400, 113 і $\bar{2}04$, які реєструють у ділянці кутів $2\theta = 49\text{--}53^\circ$ (Cu-випромінювання). Наведемо рівняння, у яких значення різниці кутів 2θ рефлексів $\bar{2}04$ та 113 пов'язане зі складом:

$$\Delta 2\theta_{\bar{2}04-113} = 0,9185 - 0,1260 \text{ або } n = 237(\Delta 2\theta_{\bar{2}04-113}) - 119,$$

де n – номер аортитової складової.

Визначення структурного стану плагіоклазів. Порівняно з лужними польовими шпатами, оцінка структурного стану плагіо-

класів ускладнена через різні значення співвідношення Al/Si у мінералах цієї серії: 1/3 – у альбіту, 1/1 – у анортиту. Більший вміст Al в анортиті визначає вихідну неупорядкованість цього елемента між тетраедричними позиціями в його структурі.

За основу визначення Al, Si-впорядкованості плагіоклазів взято графік залежності різниці в значенні кута 2θ рефлексів 131 і $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ (Cu-випромінювання) залежно від ступеня впорядкованого розподілу Al (рис. 5). Простір усередині графіка між його нижньою і верхньою частинами відповідає переходу від упорядкованих різновидів (низький альбіт) до неупорядкованих (високий альбіт). У разі наближення до анортитового складу характер Al, Si-розподілу щораз більше наближається до неупорядкованого, що зумовлено зростанням вмісту Al в усіх чотирьох тетраедричних позиціях.

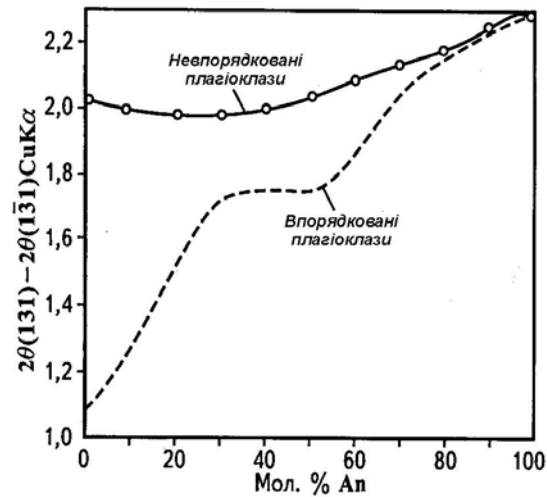


Рис. 5. Залежність значення $2\theta(131) - 2\theta(\bar{1}\bar{3}\bar{1})$ для впорядкованих і неупорядкованих плагіоклазів від складу.

Дослідження складу кальциту

У природі наявна неперервна серія твердих розчинів $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3$ та обмежені серії $\text{CaCO}_3 - \text{FeCO}_3$ і $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$. Ізоморфне заміщення катіонів Ca^{2+} у структурі кальциту на катіони Mn^{2+} ,

Fe^{2+} , Mg^{2+} супроводжується лінійною зміною параметрів елементарної комірки.

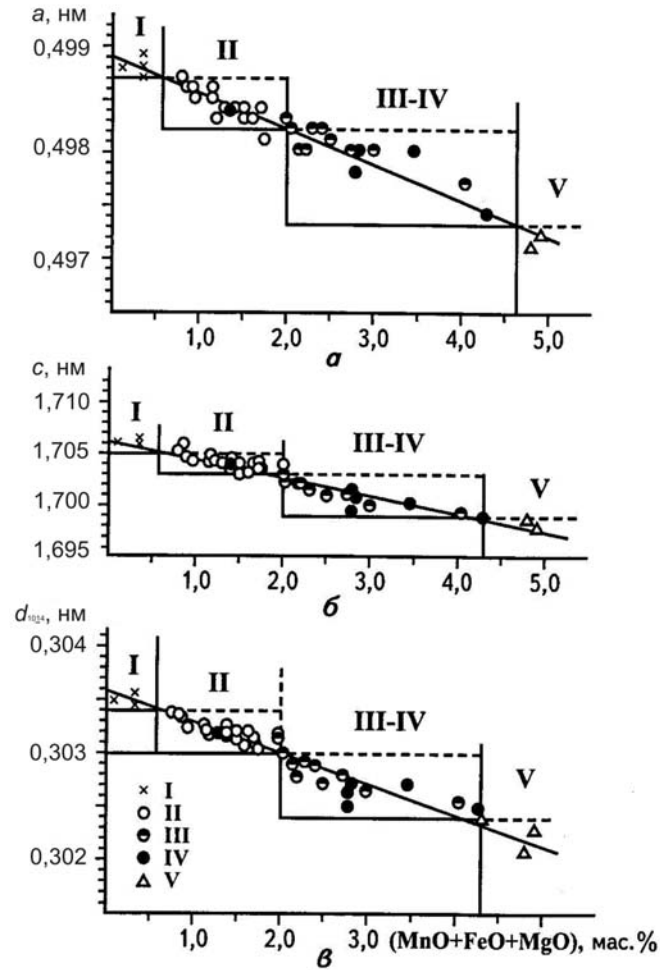


Рис. 6. Залежність параметрів елементарної комірки (a , b) і міжплощинної відстані $d_{10\bar{1}4}$ (c) кальциту від вмісту ізоморфних домішок Mn, Fe, Mg. Кальцит: I – з дуже низьким вмістом ізоморфних домішок; II – залістий; III – мангано-залістий; IV – мангановий; V – магнезійно-мангано-залістий.

Природні взірці у більшості випадків є ізоморфними сумішами трьох і більше компонентів. За невисокого вмісту ізоморфних домішок Mg, Fe або Mn у кальциті залежність параметрів ґратки мінералу від вмісту домішки приблизно однакова в усіх трьох серіях твердих розчинів. Це дає змогу оцінювати за параметрами ґратки і значенням міжплощинної відстані $d_{10\bar{1}4}$ сумарний вміст Mn, Fe і Mg у кальциті за їхньої незначної концентрації (рис. 6).

Дослідження бітумів

Особливий інтерес як об'єкти рентгеноструктурного аналізу становлять природні вуглецеві сполуки типу бітумів, які прийнято вважати аморфними. Проте їхнє дифрактометричне вивчення виявило певний ступінь порядку в їхній будові, наявність у них високодисперсних фрагментів ароматичного (графітового, пластинчастого) та аліфатичного (волокнистого) типу за значень цих фрагментів у перші десятки нанометрів. Дифрактограми таких взірців дають змогу:

- діагностувати тип упорядкованості (шаруватої, волокнистої);
- напівкількісно оцінити співвідношення ароматичної й аліфатичної компонент;
- з'ясувати ступінь їхньої дисперсності.

Рентгенографічний фазовий аналіз

Широко застосовують під час мінералогічних досліджень рентгенографічний фазовий аналіз – визначення мінерального (фазового) складу гірських порід, руд і продуктів їхньої технологічної переробки. Він ґрунтується на двох головних явищах: по-перше, кожна кристалічна фаза має індивідуальну дифрактограму, діагностичну для неї і в механічній суміші, і в монофракції; по-друге, – механічна суміш кристалічних фаз дає дифракційну картину, яка є накладанням (складанням) індивідуальних дифракційних картин і відображає пряму пропорційність інтенсивності рефлексів кожної фази її вмісту в пробі.

Така адитивність дифракційної картини ускладнює її інтерпретацію, оскільки неминуче виникає перекриття рефлексів різних фаз, яке спотворює справжнє співвідношення інтенсивностей, характерне для тієї чи іншої фази; маскуються ослаблені дифракційні

рефлекси фаз низького вмісту. Чим більше фаз є у пробі, тим важче однозначно розшифрувати дифрактограму.

Рентгенофазовий метод дає надійні дані в разі аналізування шести–восьмикомпонентних сумішей із вмістом кожного компонента, достатнім для виявлення його діагностичних рефлексів. Такий вміст (або *поріг виявлення мінералу*) змінюється залежно від індивідуальних особливостей мінералу – його складу і кристалічної структури, які визначають інтенсивність розсіяного ним випромінювання, а також від мінеральної асоціації (тобто від загального фазового складу проби), від умов експерименту, зокрема, вибору довжини хвилі використовуваного рентгенівського випромінювання.

Оптимальний метод фазового аналізу – дифрактометричний з його високою і регульованою роздільною здатністю (можливість запису дифрактограми з різною швидкістю дає змогу розділити два–три близькі за кутом θ рефлекси). Поріг виявлення мінералів – в інтервалі від 0,5 до 3,0 мас. %.

Щоб виявити фази низького вмісту, наприклад, у разі розсіяної в породі рудної мінералізації олова або вольфраму, необхідне попереднє фракціонування породи (руди). Оптимальні результати можна отримати в разі розсіювання проб, тобто розділення проб на фракції за густиною, і подальшого рентгенофазового аналізу окремих фракцій.

Особливо важливий рентгенофазовий аналіз під час дослідження глинистих мінералів, високий ступінь дисперсності яких утруднює їхнє оптичне вивчення, а структурні трансформаційні перетворення взагалі можна визначити тільки рентгенофазовим аналізом.

Нині розроблено такі уніфіковані методики:

- 1) методика рентгенографічного визначення структурного стану лужних польових шпатів;
- 2) дифрактометрична методика аналізу рентгеноаморфних органічних сполук типу бітумів;
- 3) рентгенометричне визначення палигорськіту в глинах методом підкладки;
- 4) кількісний мінералогічний аналіз цеолітовмісних порід;

- 5) напівкількісне дифрактометричне визначення кварцу і давсоніту в чорних породах.

Дослідження метаміктних мінералів

Метаміктизація – процес, під час якого атоми або йони мінералу зміщуються, порушуючи тривимірну періодичність кристалічної структури. У разі повного порушення порядку структура мінералу стає аналогічною “структурі” скла – тоді мінерал вважають метаміктним. Як будь-яке скло, метаміктний мінерал може старіти. У цьому разі він розкловується, тобто з часом відбувається процес кристалізації простих або складних оксидів головних елементів мінералу. Наприклад, метаміктний бранерит $(U, Ca, Th, Y)(Ti, Fe)_2O_6$ розкристалізовується під час старіння на TiO_2 та UO_2 , по бритоліту $Ca_2Ce_3(OH)[SiO_4]_3$ утворюється церіаніт CeO_2 .

Новоутворення зазвичай високодисперсні, і їх видно лише в електронному мікроскопі. Їхнє “укрупнення” можна прискорити прожарюванням лише повністю метаміктизованого мінералу. Проте електронно-мікроскопічні дослідження виявили їхню структурну гетерогенність, за якої кристаліт мінералу є сукупністю блоків мінералу, що аморфізувався і ще зберіг свою кристалічну структуру. Розмір і тих, і інших блоків обчислюють частками мікрона, тобто можна вважати, що метаміктизація речовини супроводжується її диспергацією.

Диспергація відбувається поступово. Про це свідчить зміна мікродифракційної картини від точкової, що властива мікромонокристалічним блокам розміром декілька мікронів, через кільцеві (для полікристалічних блоків) до повної відсутності дифракції променя аморфізованою речовиною. У разі збереження субмікроскопічних блоків первинного мінералу прожарювання рекристалізує вихідну структуру; у разі повної метаміктизації мінералу під час прожарювання з’являються прості й складні оксиди головних елементів мінералу.

Рекристалізація первинної кристалічної структури не потребує високої температури. Достатньо нагріти мінерал до 500–600 °С, як він самозайметься (явище рекалесценції), виділяючи накопичену в процесі метаміктизації потенційну енергію, так зва-

ну енергію Вігнера. Власне диспергація метаміктної речовини є актом, спрямованим на зниження цієї потенційної енергії.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Методы минералогических исследований : [Справочник] / [Под ред. А. И. Гинзбурга]. – М., 1985.
2. Пушаровский Д. Ю. Рентгенография минералов / Д. Ю. Пушаровский. – М., 2000.
3. Современные методы минералогических исследований. – М., 1969.

Тема 9. РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКТОМЕТРІЯ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ

Глинисті мінерали мають певні особливості, серед яких тонкодисперсний стан, шарувата будова, часто сумісне знаходження, неупорядкований стан, змішаношаруватість, широкі межі ізоморфізму в структурі. Усе це утруднює діагностику глинистих мінералів. Крім того, з огляду на подібність будови подібні й дифрактограми глинистих мінералів. Тому використовують низку спеціальних методичних прийомів. Зокрема, внаслідок шаруватості будови багато глинистих мінералів має властивість розширювати міжпакетний простір у разі насичення органічними рідинами. Також мінерали прожарюють і потім порівнюють три дифрактограми: орієнтованого, насиченого органічною речовиною і прожареного препарату.

Стисло розглянемо особливості будови глинистих мінералів. Вони належать, головню, до підкласу шаруватих силікатів (від гр. *філон* – лист, шар). Класифікація глинистих мінералів ґрунтується на їхніх кристалохімічних особливостях. Усі ці мінерали є водними алюмосилікатами з безперервною шаруватою структурою. Наявні шари двох типів – *тетраедричні* (Т) й *октаедричні* (О). Тетраедричні шари складені зі зв'язаних кремнекисневих тетраедрів, подібних до тетраедрів інших шаруватих силікатів, наприклад, слюд. Октаедричні шари складені з'єднаними між собою октаедрами, кожен з яких складається із аніонів O^{2-} або OH^- , розміщених навколо катіонів Al^{3+} і Mg^{2+} . Якщо в центрі октаедрів є йони алю-

мінію, то заповнені тільки 2/3 октаедричних координаційних положень – це діоктаедрична структура, або *гібситовий* тип шарів. Якщо ж у центрах розміщені йони магнію, то заповненими є всі октаедричні позиції – це триоктаедрична структура, або *бруситовий* тип шарів. З'єднуючись між собою, тетраедричні й октаедричні шари утворюють пакети, які можуть бути дво- або тришаровими (рис. 7).

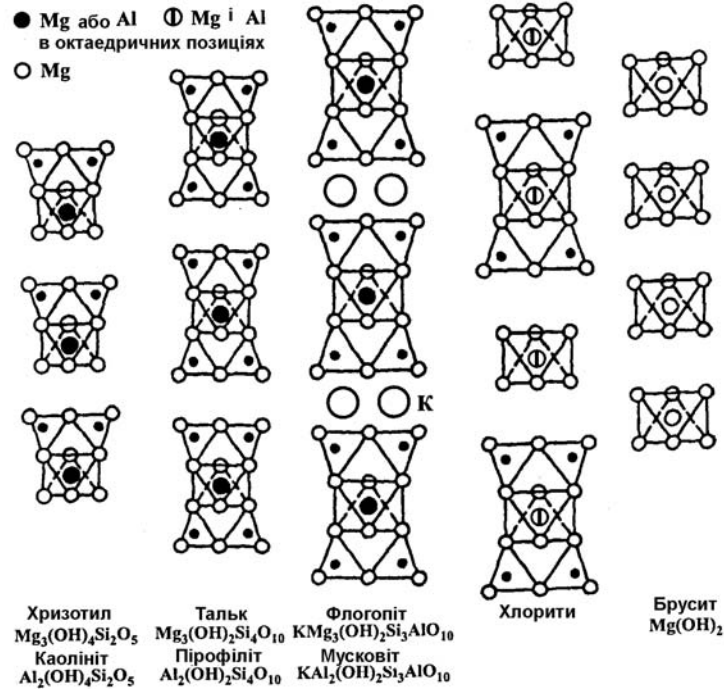


Рис. 7. Схема будови шаруватих силікатів (чергування дво- і тришарових пакетів і бруситових шарів).

Головним представником двошарових глинистих мінералів у разі, коли в пакеті об'єднані один тетраедричний і один октаедричний шар (1:1, Т–О), є **каолініт**; відповідно, такий тип пакетів називають *каолінітовим*. Катіони октаедричного шару тут можуть бути дво- або тривалентними. Якщо це Mg^{2+} , то формується, відповідно, *бруситовий* шар, у якому всі октаедричні позиції запов-

нені й утворюється триоктаедрична структура серпентину; якщо Al^{3+} , то буде зайнято 2/3 позицій і утворюється *гібситовий* (*гідраргілітовий*) шар каолініту. Власне так формуються пакети Т–О (1:1). Пакети каолініту й серпентину електронейтральні, пов'язані слабкими вандерваальсівськими та водневими зв'язками.

Якщо октаедричний шар з обох боків оточений тетраедричними шарами, то утворюється пакет 2:1, або Т–О–Т, який формує основу структури тальку і пірофіліту. Пакети Т–О–Т електронейтральні й утворюють стабільні структурні одиниці, пов'язані слабкими вандерваальсівськими зв'язками. Тому для тальку й пірофіліту характерна досконала спайність, легке ковзання шарів один щодо одного, вони масні на дотик.

Структури мінералів групи **монтморилоніту** можна вивести зі структури пірофіліту введенням у простір між Т–О–Т-пакетами шарів молекул води, які містять обмінні катіони (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Їм притаманне хаотичне накладання пакетів. Мінерали групи монтморилоніту мають велику ємність поглинання катіонів та унікальну здатність до розбухання в разі зволоження, що пов'язано з їхньою здатністю вбирати велику кількість міжпакетної води. Розрізняють монтморилоніт діоктаедричний (коли Al^{3+} займає 2/3 порожнин – *сметит*) і триоктаедричний (коли Mg^{2+} , Fe^{2+} займають усі октаедричні порожнини – *сапоніт*). Відстань між пакетами залежить від радіуса катіонів, які розміщені між пакетами.

Слюдистий пакет (здвоєні пакети Т–О–Т) утворюється в тому випадку, коли в кремнекисневому шарі частина атомів кремнію заміщена алюмінієм. Оскільки Al тривалентний, а Si – чотиривалентний, то заміщення такого роду призводить до появи на поверхні пакета Т–О–Т зайвого негативного електричного заряду. Завдяки такому зв'язку (пакет–катіон–пакет) структура стає жорсткішою, зникає легкість ковзання шарів і масне відчуття, збільшується твердість. Структура мінералів подібна до типу слюд. У триоктаедричних слюдах одновалентним катіоном між пакетами Т–О–Т є K^+ ; у діоктаедричних слюдах катіоном може бути K^+ (мусковіт) або Na^+ (парагоніт). Вхідження в структуру К-вмісних мінералів (які мають тип структури, проміжний між монтморилонітовими глинами і слюдами) молекул води приводить до утворення групи тонкодисперсних слюд, які називають *літами*, або *гідрослюдами*.

Хлоритовий тип (пакет (2:1)+1, /T–O–T/+O). Структури мінералів групи **вермикуліту** виводять зі структури тальку з додаванням октаедричного шару, а також з уведенням у міжпакетний простір шарів із молекул води завтовшки 0,498 нм. Якщо структура вермикуліту насичена водою, то відстань між пакетами становить близько 1,48 нм (набухає в 20–30 разів).

Мінерали групи **хлориту** трактують як мінеральні форми, які складені з двох пакетів тальку, відокремлених один від одного октаедричним шаром бруситового або гібситового типу. У більшості хлоритів Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} заміщують Mg^{2+} як у тальковому пакеті, так і в бруситовому шарі, а Al^{3+} заміщує Si^{4+} у тетраедричних позиціях. Мінерали групи хлориту відрізняються один від одного кількісними обмеженнями ізоморфних заміщень і способом розміщення октаедричних і тетраедричних шарів.

Важливою особливістю шаруватих силікатів є ковзання щільноупакованих шарів, тобто можливість різного взаємного розміщення в структурі шарів одного й того ж хімічного складу. Однотипні шари можуть мати один щодо одного різне орієнтування і зміщення. Структури з різним періодом повторюваності шарів належать до різних **політипів**. Політипи – це однорідні тривимірні періодичні структури, які побудовані з однакових двовимірних структурних фрагментів, по-різному накладених у просторі. Політипізм (як окремий випадок поліморфізму) достатньо поширений у глинистих мінералах. Однією з можливих причин політипії, неупорядкованості і здатності до трансформації є низка особливостей будови шаруватих силікатів, зокрема, невідповідність розмірів тетра- і октаедричних шарів: щоб пристосуватись “максимально раціонально”, шари ковзають, досягаючи найбільшої стабільності структури. На ковзання шарів частково впливає заміна кисню на ОН-групи; ОН-зв'язки слабші, легко розриваються, і це, відповідно, полегшує різні зсуви у структурі.

Значну роль у політипії відіграє тип хімічного зв'язку. Між шарами наявні різноманітні зв'язки. Зокрема, вандерваальсівські зв'язки суттєві для пакетів каолініту, для каолініту і хлориту характерне утворення водневих зв'язків між шарами кисню та гідроксильних груп.

Загалом можливість утворення політичних модифікацій шаруватих силікатів пов'язана з тим, що симетрія всіх шарів нижча від симетрії сітки з кисневих атомів і симетрія кисню поверхні основи тетраедрів допускає розвороти сіток на 60° або на значення, кратне 60° . Спосіб упакування пакетів, тобто їхнє взаємне розміщення, визначає загальну симетрію кристалічної структури. Поряд з упорядкованими політипами виявлено багато різновидів з частковим порядком або безпорядком. Політипізм має важливе значення для діагностики глинистих мінералів, оскільки спосіб накладання пакетів визначає (за однакового складу) форму і розміри елементарної комірки.

Найпоширенішими типами кристалічних структур із пакетів 1:1 або 2:1 є моноклінна (M), триклінна (Tc), орторомбічна (O), гексагональна (H) і ромбічна (R). За Рамсделлом, у символі політипу на першому місці стоїть цифра кількості пакетів (період повторюваності), на другому – тип ґратки (сингонія), підрядкові індекси 1 і 2 означають, з якими кристалографічними осями (першою чи другою) третя вісь утворює кут, що не дорівнює 90° . У випадку частково хаотичного розміщення пакетів для одношарової моноклінної модифікації політип позначають як 1Md.

Кристалохімічні особливості глинистих мінералів і рентгенівська дифрактометрія

Група каолініту. Каолініт (Tc) і його політипні різновиди – дикіт ($2M_1$), накрит ($2M_2$) та галуазит – це діоктаедричні дисперсні мінерали. Їх діагностують за базальними відбиттями для орієнтованих препаратів. Дифрактограма каолініту містить серію рефлексів $00l$; міжплощинна відстань 0,715 нм не змінюється в разі насичення етиленгліколем або гліцерином та під час прожарювання до 300°C . Каолініт має цілочислові серії відбиттів, які відповідають міжплощинній відстані 0,700–0,715 нм: (001) – 0,700–0,715; (002) – 0,355–0,359; (003) – 0,237–0,240 нм. Після прожарювання проби протягом двох годин за $T = 550\text{--}600^\circ\text{C}$ каолініт руйнується, і відбиття зникають (рис. 8, а).

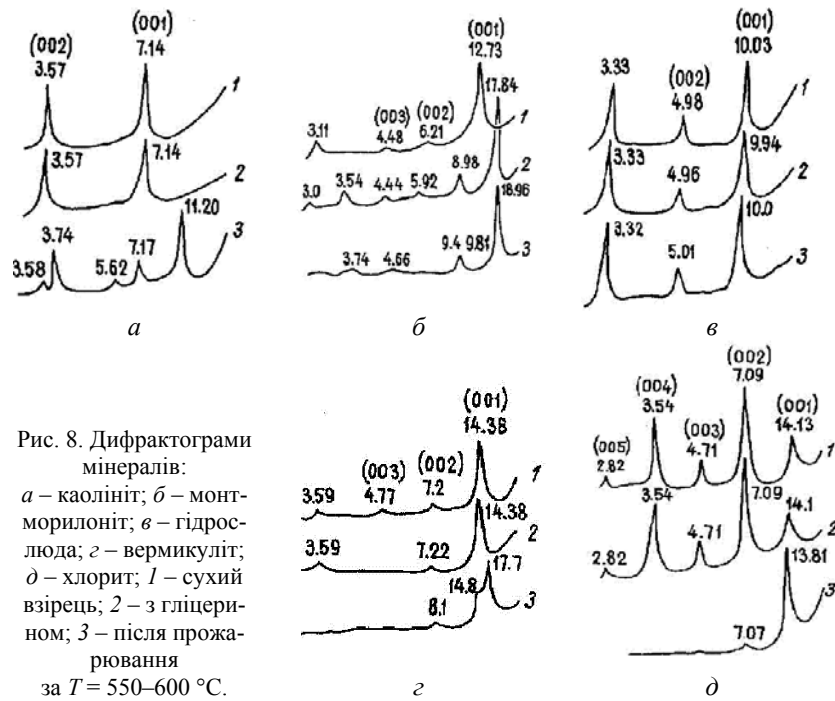


Рис. 8. Дифрактограми мінералів:
 а – каолінит; б – монтморилоніт; в – гідрослюда; г – вермикуліт;
 д – хлорит; 1 – сухий зріз, 2 – з гліцерином; 3 – після прожарювання за $T = 550\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$.

Галуазит має відбиття відповідних d/n 1,01 нм (001), 0,50 (002), 0,336 (003), 0,148 нм (006). Міжплощинні відстані змінюються від 0,74–0,75 до 1,0 нм залежно від ступеня гідратованості. Нагрівання до 50–110 $^\circ\text{C}$ зумовлює скорочення міжплощинної відстані з утворенням метагалуазиту. Скорочення міжплощинної відстані до 0,71 нм відбувається після прожарювання за $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$.

Група монтморилоніту. Низький ступінь кристалізації смектитів зумовлений невпорядкованістю накладання шарів. Розрізняють два головні типи смектитів. Перший – це смектити з турбостатичною структурою, для якої характерне повністю невпорядковане накладання суміжних пакетів, що відрізняються взаємними поворотами та зміщенням. Дифракційна картина таких смектитів містить тільки рефлекси 001 і смуги двовимірної дифракції (hk). Пакет має деякий негативний заряд, коли октаедричний Al^{3+} частково заміщений на Mg^{2+} або деяка кількість кремнію заміщена алюміні-

ем. Негативний заряд нейтралізують катіони, які розміщені між пакетами. Другий тип – це ді- і триоктаедричні смектити з напівхаотичною структурою; Si^{4+} може заміщуватися на Al^{3+} (до 15 %), зафіксовано широкі можливості заміщення в октаедричній позиції, де взаємозаміщуються катіони Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} . За ступенем заміщення катіони розташовані так: $\text{Li} < \text{Na} < \text{NH}_4 < \text{K} < \text{Mg} < \text{Rb} < \text{Ca} < \text{Co} < \text{Al}$. Відповідно, чим більша валентність, тим більша заміщувальна здатність катіона.

Зазначимо, що Na-, Ca- та Al-вмісні різновиди монтморилоніту містять різну кількість води і мають, відповідно, $d_{001} = 1,240$, $1,550$ та $1,575$ нм. У разі змішаного складу d_{001} змінюється в межах $1,2$ – $1,5$ нм. У випадку насичення монтморилоніту гліцерином міжплощинна відстань $1,4$ нм збільшується до $1,70$ – $1,78$ нм, а етиленгліколом – до $1,68$ – $1,70$ нм. Прожарювання протягом двох годин за $T = 550$ – 600 °C супроводжується скороченням міжплощинної відстані до $0,97$ – $1,00$ нм, монтморилоніт втрачає OH-групи, і утворюється модифікація, яка не розбухає. Монтморилоніт легше ідентифікувати рентгенографічно, порівняно з вермикулітом і хлоритом, оскільки гліцерин погано насичує вермикуліт через сильний міжшаровий заряд, який утримує Mg^{2+} ; його міжплощинна відстань має стабільне значення $1,42$ нм. Базальний рефлекс хлориту, що розбухає ($d_{001} = 1,4$ нм), після насичення гліцерином зміщується ($d = 1,76$ нм), як у монтморилоніту, однак за 600 °C $d_{001} = 1,36$ нм, а у монтморилоніту – $1,0$ нм (див. рис. 8, б).

Група тонкодисперсних слюд (ілітів). Для представників цієї групи мономінеральні маси не типові, і це утруднює їхню діагностику. Більшість тонкодисперсних слюд належить до діоктаедричного типу. Багато неупорядкованих слюд із глин належать до категорії змішаношаруватих мінералів і є слюдо-монтморилонітами. Для ілітів типовий низький вміст K_2O і високий H_2O , на відміну від мікрокристалічного мусковіту.

Глауконіт – тонкодисперсна, багата на залізо діоктаедрична слюда. Під глауконітом звичайно розуміють субстанцію зеленого кольору, коломорфну, яка складена з декількох мінералів – залізистого монтморилоніту, хлориту, змішаношаруватих і неглинистих мінералів, серед яких часто наявний власне глауконіт $\text{K}[\text{Fe}^{3+}, \text{Al}_{0,5}, (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{0,5}][\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Глауконіт, як і більшість

ілітів, належить до поліморфних модифікацій 1M та 1Md і часто містить у структурі монтморилонітові пакети.

Гідрослюди дають цілочислові серії, які відповідають міжплощинній відстані 0,994–1,000 нм базальних відбиттів: (001) – 0,994–1,000 нм, (002) – 0,498–0,500, (003) 0,3326–0,3340 нм. Структура гідрослюд не змінюється в разі насичення етиленгліколем або гліцерином та під час нагрівання до 550–600 °С (див. рис. 8, в).

Вермикуліт – вторинний мінерал, звичайно є продуктом руйнування слюд, за складом і будовою близький до слюд, а за міжпакетними прошарками – до монтморилоніту. Моноклінна елементарна комірка подібна до моноклінної комірки хлориту. Відомі ді- і триоктаедричні різновиди вермикуліту; перші тонкодисперсні, триоктаедричні мають великі слюдоподібні кристали (переважають). Утворюються, звичайно, під час звітрювання слюд флогопіт-біотитового ряду. Іон калію виноситься, і замість нього формуються міжпакетні прошарки вермикуліту, можливо, двома способами: заміщенням міжпакетного K^+ молекулами H_2O з окисненням Fe^{2+} до Fe^{3+} і заміщенням $2K^+$ на Mg^{2+} і H_2O . У структурі вермикуліту між слюдистими пакетами й октаедричною сіткою бруситоподібного шару розміщені два шари молекул води. Великий заряд пакета вермикуліту “заважає” збільшенню міжпакетного простору і розбуханню, однак не заважає обмінним властивостям і сприяє збільшенню ємності й обміну катіонів. Заміщення міжпакетних катіонів – одна з особливих властивостей вермикуліту, яка зближує його з монтморилонітом.

На дифрактограмі вермикуліту фіксують серію базальних відбиттів за відповідних значень d/n : (002) – 1,3–1,4 нм, (004) – 0,7 (слабке); (006) – 0,47 нм (див. рис. 8, з). Міжплощинна відстань вермикуліту 1,4 нм у разі насичення калієм скорочується до 1,0–1,2 нм, у разі насичення амонієм – до 1,2 нм. Визначення вермикуліту за наявності монтморилоніту виконують насиченням магнієм і гліцерином; фіксують відбиття 002 – за міжплощинною відстанню 1,5 нм у вермикуліту і 1,8 нм – у монтморилоніту. У разі нагрівання з’являються фази з такими міжплощинними відстанями, нм: 1,382 (60 °С), 1,159 (70), 0,902 (110 °С). Зміна базальної відстані є важливою діагностичною ознакою рентгенографії глинистих мінералів: для Са-вермикуліту $d_{001} = 1,498$ нм, для Na-вермикуліту –

1,194–1,220, а також 1,48 нм, для Mg-, Ca-вермикуліту – 1,435–1,498 нм. Крупнозернистий вермикуліт часто буває змішаний з іншими шаруватими мінералами. Для діагностики його насичують гліцерином або етиленгліколем і фіксують таке: у Na- та Mg-вермикуліті значення d_{001} не збільшується, а в монтморилоніті воно зростає до 1,718 нм.

Група хлориту. Mg- та Fe-хлорити – силікати, подібні до слюд, їм притаманна добре виражена спайність. За складом вони відрізняються від слюд більшим вмістом гідроксильних груп і меншим – лужних елементів. Упакування структурних шарів у хлориті складніша, ніж у слюди. Зокрема, сили зв'язку між пакетом 2:1 і бруситовим шаром дуже слабкі (водневі зв'язки). Мінерали групи хлориту переважно триоктаедричні, Mg^{2+} міститься як у пакеті 2:1, так і в бруситовому шарі. Наявні також діоктаедричні (наприклад, донбасит) та змішані хлорити (кукеїт і судоїт). Хлорити, подібно до слюд і вермикуліту, можуть бути тонкодисперсними і макроскопічними. На їхніх дифрактограмах виявляється цілочислова серія базальних відбиттів, яка відповідає міжплощинній відстані 1,37–1,40 нм: 0,7 нм (002), 0,466 (003), 0,35 (004), 0,28 (005), 0,153–0,156 нм (060) (див. рис. 8, д). Структура не змінюється після двогодинного нагрівання за температури 500–600 °С. Під час поступового нагрівання гідроксильні шари хлориту руйнуються за 700–800 °С. Звичайно хлорит не набухає у воді або органічних рідинах, і його базальні міжплощинні відстані є в межах 1,40–1,44 нм. Однак трапляється хлорит, що розбухає; у ньому в разі насичення гліцерином міжплощинна відстань збільшується до 1,78 нм, тому його інколи приймають за смектит. Однак, на відміну від смектиту, хлорит не змінює міжплощинних відстаней під час нагрівання. Діоктаедричні хлорити наявні у ґрунтових глинах і є компонентами змішаношаруватих діоктаедричних хлорит-монтморилонітів.

Змішаношаруваті глинисті мінерали. Під час формування й перетворення дисперсних шаруватих мінералів одного складу виникають різні політипні модифікації, а ще частіше у разі зміни складу формуються змішаношаруваті утворення, у яких з різним ступенем упорядкованості чергуються пакети різних глинистих мінералів. Для змішаношаруватих мінералів характерно те, що

структурні елементи різних шаруватих мінералів сполучаються разом і їх трактують як одну мінеральну фазу. Прикладом змішаношаруватого утворення можуть слугувати монтморилоніт і вермикуліт, які за суттю є гідратованими різновидами слюди. Замість молекул води між шарами можуть бути цілі гідраргілітові або бруситові шари, що приводить до утворення системи слюда–хлорит. Якщо ця система гідратована, то виникають змішаношаруваті утворення типу вермикуліт–хлорит або монтморилоніт–хлорит, можливі утворення слюда–монтморилоніт–хлорит, каолініт–монтморилоніт–гідрослюда. Змішаношаруваті мінерали достатньо поширені серед глинистих мінералів і внаслідок своєї специфіки можуть слугувати індикаторами ступеня й характеру перетворення речовини порід. Тому їхня діагностика має важливе значення для з'ясування генезису та геологічної історії порід.

Змішаношаруваті мінерали можна розділити на два типи. Найчастіше трапляються мінерали, структура яких побудована з сукупності пакетів 2:1, розділених міжпакетом не одного, а різних сортів із катіонів K^+ (як у слюдах), молекул води і обмінних катіонів (як у смектиті й вермикуліті). Другий тип – це мінерали, побудовані з різнотипних пакетів 2:1 і 1:1, що перешаровані.

Назви змішаношаруватих мінералів відображають тип шарів у міру зменшення їхньої кількості: монтморилоніт–гідрослюда, слюда–хлорит, каолініт–монтморилоніт–гідрослюда тощо. За способом перешарування змішаношаруваті мінерали розділяють на впорядковані та невпорядковані. У разі чітко впорядкованого перешарування пакетів змішаношаруваті мінерали мають власну назву: ректорит (гідрослюда–монтморилоніт, співвідношення компонентів у структурі 1:1); тарасовіт (гідрослюда–монтморилоніт, 3:1); коренсит (хлорит–сапоніт або хлорит–хлорит, що розбухає, 1:1), тосудит (діоктаедричний хлорит–монтморилоніт, 1:1), алнетит (тальк–сапоніт, 1:1). Оскільки в структурі змішаношаруватих мінералів чергуються міжшари різного типу з 2:1 пакетами, то визначення й ідентифікацію цієї групи глинистих мінералів виконують тільки за базальними відбиттями (00 l), положення яких на дифрактограмі залежить від типу й характеру перешарування. Для цього потрібні препарати з високим ступенем орієнтованості частинок. Використовуючи відомі способи обробки взірців – насичення ор-

ганічними рідинами, зневоднення і прогрівання, виявляють природу міжпакета.

Найлегше діагностувати змішаношаруваті мінерали, у структурі яких перешарування впорядковане. Дифрактограми подібних утворень містять численні серії базальних відбиттів. Наприклад, на дифрактограмі насиченого гліцерином ректориту наявні чіткі відбиття, які відповідають міжплощинній відстані 2,78 нм (пакет слюди (1,0 нм) + пакет монтморилоніту з гліцерином (1,78 нм)), тобто, 2,78, 1,39, 0,93, 0,556, 0,463, 0,308 нм. Головною характеристикою дифрактограм невпорядкованих змішаношаруватих утворень є “неправильність” дифракційної картини, тобто нецілічисловість серії базальних відбиттів, значення міжплощинних відстаней яких не відповідає міжплощинним відстаням компонентів. Зокрема, $d = 1,778$ нм характеризує сумарну висоту пакета 2:1 і двох шарів молекул гліцерину; цю відстань фіксують на дифрактограмах насичених гліцерином смектитів. Водночас приблизно таку ж ($\sim 1,8$ нм) міжплощинну відстань бачимо на дифрактограмах оброблених гліцерином змішаношаруватих утворень монтморилоніт-гідрослюда, які містять 20–60 % гідрослюдистих пакетів, невпорядковано перешарованих з монтморилонітовими (рис. 9).

Діагностика глинистих мінералів

Як зазначено вище, визначення компонентів породи за дифрактограмою починають з кількісно переважної фази, яку ідентифікують за найінтенсивнішим рефлексом. За значенням d/n , яке знаходять за кутовим значенням відбиття цього рефлексу, діагностують мінерал, послідовно використовуючи значення інших рефлексів.

Приклад 1 (рис. 10). Дослідження дифрактограми починають з розмітки, тобто з визначення рисок, починаючи з першої. Потім визначають міжплощинні відстані для кожного рефлексу. Для цього лінійкою вимірюють відстань від вершини піка до найближчої позначки градуса. Позначки градусів розміщені, наприклад, на відстані 10 мм одна від одної; відповідно, 1 мм дифрактограми відповідає повороту лічильника на $1 : 10 = 0,1^\circ$. Тому максимуму рефлексу, який розміщений, наприклад, від позначки 6° на 2 мм, відповідає кут повороту лічильника $6^\circ + 0,2^\circ = 6,2^\circ$.

Кут повороту взірця θ , за яким визначають міжплощинні відстані, удвічі менший, тобто $6,2^\circ : 2 = 3,1^\circ$. За таблицями відшукуємо, що $3,1^\circ$ для мідного випромінювання відповідає $d/n = 1,413$ нм. Так визначають, що 2θ для наступного рефлексу дорівнює $12,4^\circ$, відповідно, $\theta = 6,2^\circ$ і $d/n = 0,709$ нм. Так само визначають відбиття з відповідними $d/n = 0,471$ та $0,354$ нм.

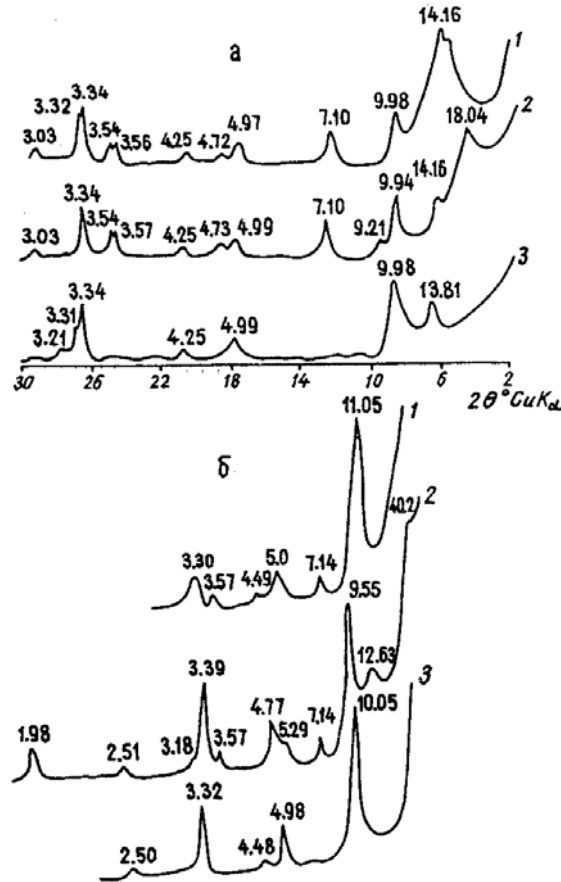


Рис. 9. Дифрактограми змішаношаруватих утворень: а – монтморилоніт–гідрослюда; б – гідрослюда–монтморилоніт; 1 – сухий взірець; 2 – насичений гліцерином; 3 – після прогрівання за $T = 550\text{--}600$ °С.

Наступним етапом є ідентифікація мінералу за міжплощинними відстанями та відносними інтенсивностями. Починають з найінтенсивнішого відбиття, якому відповідає $d/n = 0,709$ нм. У додатку відшукують мінерал з найінтенсивнішою лінією $0,709$ нм; це може бути хлорит або каолінит, їм відповідають також $d/n = 0,354, 0,471, 1,413$ і $0,357$ нм. Однак оброблення гліцерином (міжплощинні відстані не змінилися) і прожарювання (є лінія $13,8^\circ$) свідчать про наявність хлориту ($d_{001} = 1,413; d_{002} = 0,709; d_{003} = 0,471; d_{004} = 0,354$ нм).

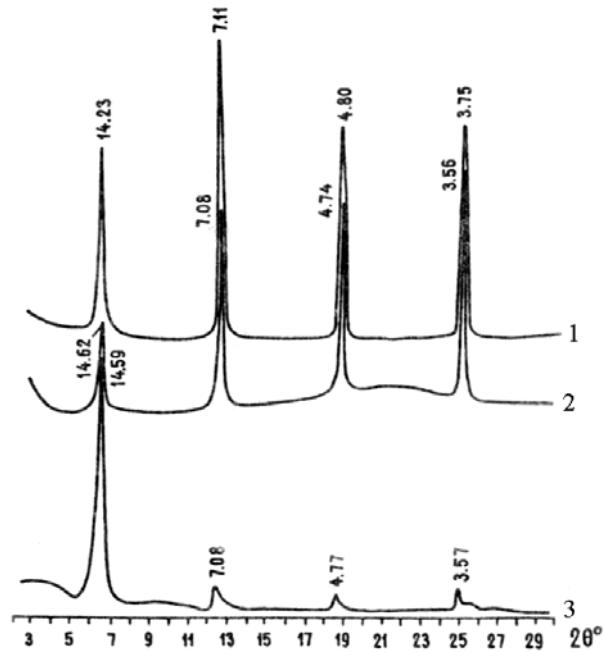


Рис. 10. Дифрактограма хлориту:

1 – сухий взірець; 2 – насичений гліцерином; 3 – після нагрівання за 550°C .

Приклад 2 (рис. 11). Аналіз починають з дифрактограми сухого взірця. Міжплощинна відстань $1,416$ нм може належати хлориту, вермикуліту або смектиту. Якщо це смектит, то після насичення гліцерином його міжплощинна відстань повинна збільшитися до $1,78$ нм. Справді, подібний ефект є ($1,804$ нм), проте зберігаєть-

ся слабкий рефлекс за міжплощинної відстані 1,416 нм, і, крім мінералу, що розбухає (сметкиту), наявні хлорит або вермикуліт, які не розбухають. Оскільки на дифрактограмі прогрітого препарату зберігся рефлекс з $d = 1,38$ нм, то це може бути тільки хлорит, що також підтверджує численна серія рефлексів з відповідними d/n – 0,710, 0,472, 0,354 нм, які кратні міжплощинній відстані 1,416 нм. Наявність на дифрактограмі цілочислової серії відбиттів за відповідної міжплощинної відстані 0,998 нм, які практично не змінюються після обробки, свідчить про наявність гідрослюди. Рефлекс з $d/n = 0,356$ – $0,367$ нм може бути другим або вищим порядком відбиття шаруватої структури, найімовірніше, каолініту, головний рефлекс якого з $d/n = 0,714$ нм зливається з рефлексом із подібним кутовим значенням хлориту. Це підтверджене зникненням рефлексу після прожарювання. Зазначимо, що збільшення міжплощинної відстані до 1,804 нм після насичення гліцерином свідчить про наявність змішаношаруватої фази, оскільки для монтморилоніту це значення обмежене 1,78 нм. Зменшення міжплощинної відстані до 0,998 нм після прогрівання є ознакою гідрослюдисто-монтморилонітової природи фази.

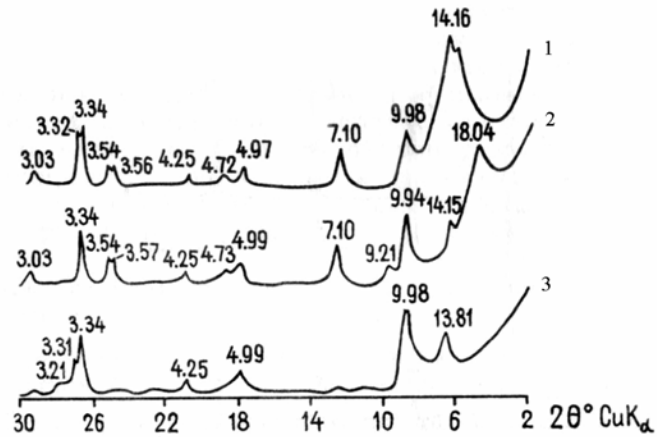


Рис. 11. Дифрактограма змішаношаруватого утворення:
 1 – сухий орієнтований взірець; 2 – насичений гліцерином;
 3 – після нагрівання за 650 °С.

Глини містять багато домішок, серед яких найчастіші головні породоутворювальні мінерали, рентгенівська картина яких така, нм: **кварц** має d/n 0,421, 0,334 (найсильніший рефлекс), 0,1813, 0,1530, 0,1375, за вмісту мінералу понад 10 % діагностика глинистих мінералів утруднена; **польові шпати** – інтенсивні відбиття (040) за d/n 0,318–0,329; **кальцит** – найсильніший рефлекс за $d/n = 0,304$, слабші – за 0,228 та ін.; **доломіт** – сильний рефлекс за $d/n = 0,289$, слабші – за 0,219, 0,180; **гіпс** – сильний рефлекс за $d/n = 0,756$, слабші – за 0,425, 0,305, 0,286.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Джонс М. П. Прикладная минералогия / М. П. Джонс. – М., 1991.
2. Дриц В. А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов / В. А. Дриц, Б. А. Сахаров. – М., 1976.
3. Методы минералогических исследований : [Справочник] / [под ред. А. И. Гинзбурга]. – М., 1985.
4. Плюснина И. И. Физико-химические методы изучения вещества осадочных пород / И. И. Плюснина. – М., 1997.
5. Современные методы минералогических исследований. – М., 1969.

Тема 10. ЕЛЕКТРОННО-ЗОНДОВИЙ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНИЙ МІКРОАНАЛІЗ

У середині ХХ ст. Р. Кастен та А. Гін'є (Франція) і незалежно від них І. Боровський та М. Ільїн (СРСР) уперше втілили ідею об'єднання гострофокусованого пучка швидких електронів і рентгенівського спектрометра, призначеного для вимірювання довжини хвиль та інтенсивності збудженого цими електронами рентгенівського випромінювання.

Успіх методу зумовлений таким:

- 1) можливість проведення локальних досліджень, що дає змогу аналізувати дуже малі зерна;
- 2) за чутливістю і точністю метод зіставний з іншими аналітичними методами;
- 3) можливість у момент аналізу безпосередньо візуально спостерігати досліджувану ділянку за допомогою високороздільного оптичного мікроскопа;

4) можливість вивчення ступеня хімічної неоднорідності речовини;

5) збереженість речовини після аналізу та можливість виконання подальших досліджень цієї ж ділянки оптичними, механічними, рентгенометричними та іншими методами.

Сутність методу

Метод ґрунтується на збудженні в досліджуваному взірці характеристичного й гальмівного рентгенівського спектра за допомогою електронного пучка та розкладанні одержаного спектра за довжинами хвиль за допомогою рентгенівського спектрометра з метою ідентифікації елементів і визначення їхнього вмісту. За допомогою оптичного мікроскопа можна спостерігати ділянку взірця (точку), куди падає електронний промінь. Вміст елемента в мінералі оцінюють порівнянням інтенсивностей рентгенівського випромінювання аналітичної лінії у досліджуваному взірці та взірці-стандарті. Вміст елемента у взірці-стандарті повинен бути відомий з достатнім ступенем точності.

У мінералогії метод став головним для вивчення хімічного складу й будови мінералів у малих об'ємах. Він дає змогу виконувати якісний і кількісний аналіз хімічного складу мінералів на елементи від бору ($z = 5$) до урану ($z = 92$) з об'ємною локальністю в декілька кубічних мікронів. Абсолютна чутливість методу (найменша кількість речовини, яку можна визначити) становить 10^{-8} – 10^{-15} г.

Висока локальність методу забезпечує можливість одержання растрових зображень дослідженого об'єкта у вторинних, обернено-розсіяних, увібраних електронах і в рентгенівському характеристичному випромінюванні. Ці зображення надають дослідникові інформацію про форму виділень мінералів, їхні просторові й часові співвідношення, особливості мікробудови і розподілу окремих елементів по зерну мінералу.

Електронно-зондовий мікроаналіз не можна зачислити до розряду простих експресних методів. Він потребує вартісного обладнання, а особа, яка працює на ньому, повинна мати високу кваліфікацію.

Принципова схема рентгенівського мікроаналізатора зображена на рис. 12.

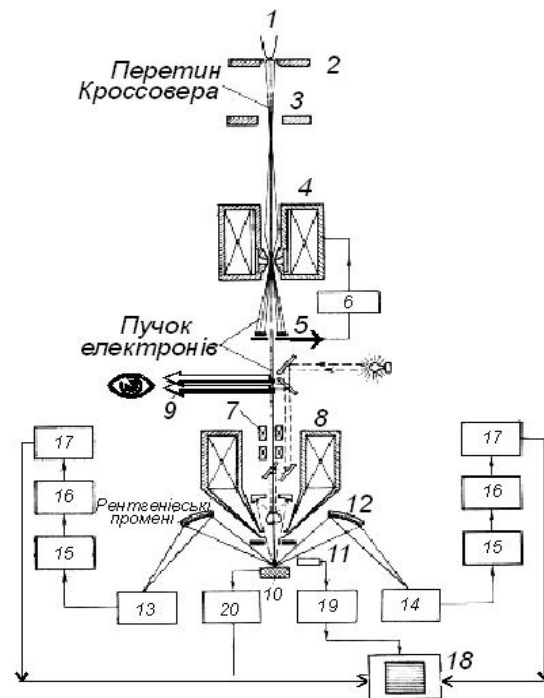


Рис. 12. Принципова схема рентгенівського мікроаналізатора:
 1 – нитка прожарювання; 2 – електрод Вінельта; 3 – анод; 4 – конденсорна лінза;
 5 – діафрагми; 6 – пристрій стабілізації струму зонда; 7 – відхильна система; 8 –
 об'єктивна лінза; 9 – шлях проходження світла оптичного мікроскопа; 10 – взі-
 рець; 11 – детектор обернено-розсіяних і вторинних електронів; 12 – кристал-
 аналізатор рентгенівського спектрометра; 13, 14 – детектори рентгенівського
 випромінювання; 15 – підсилювач; 16 – амплітудний аналізатор; 17 – лічильник
 імпульсів; 18 – відеосистема; 19 – підсилювач відеосигналу; 20 – система зміни
 струму увібраних взірцем електронів.

Електронний потік утворюється й формується в електронно-оптичній системі приладу, яка складається з електронної гармати та електромагнітних лінз з обмежниками. Джерелом електронів слугує електронна гармата, яка містить:

вольфрамову нитку V-подібної форми, що нагрівається до температури 2 700 К для, одержання інтенсивної термоелектронної емісії (звичайно термін служби цієї нитки становить приблизно 50 год);

електрод керування (циліндр Вінельта);

анодну пластинку.

Електронно-оптична система створює на поверхні досліджуваного взірця зменшене в 100–1 000 разів зображення – так зване зображення Кроссовера. Для цього найчастіше використовують дві електромагнітні лінзи. Першу лінзу, розміщену ближче до електронної пушки, називають конденсорною, другу – об'єктивною.

Наведемо загальну схему рентгеноспектрального електронно-зондового мікроаналізу. Потік електронів, який формується в електронній гарматі з прискорювальною напругою 5–50 кВ, електромагнітними лінзами фокусують у вузький пучок (електронний зонд) діаметром 1 мкм і менше (до 0,2–0,1 мкм) і скеровують на взірець. Відбувається взаємодія електронів з атомами елементів взірця. Завдяки великій енергії електрони зонда вибивають з орбіт електрони атомів найближчих до ядра оболонок (*K*-, *L*-, *M*-рівні) (див. рис. 1). Така взаємодія призводить до того, що атоми взірця починають генерувати рентгенівське випромінювання, яке складається з неперервного (гальмівного) і характеристичного спектрів (має головне значення). Поставлений на шляху рентгенівських фотонів кристал-аналізатор спектрометра розділяє це випромінювання в спектр. Змінюючи кут падіння рентгенівських фотонів на кристал, можна, відповідно до рівняння Вульфа–Брегга, послідовно відбивати певні довжини хвиль рентгенівського випромінювання, які реєструють спеціальними лічильниками. Згідно з законом Мозлі, довжина хвилі характеристичної лінії однієї серії однозначно залежить від порядкового номера елемента. Інтенсивність рентгенівського випромінювання (за решти однакових умов аналізу) залежить від вмісту елемента. Це основа якісного аналізу, оскільки кожний елемент має свій набір ліній рентгенівського спектра, довжина хвиль яких добре відома.

Кількісний аналіз ґрунтується на порівнянні інтенсивності випромінювання однієї з ліній спектра, яку приймають для якого-небудь хімічного елемента досліджуваного взірця за аналітичну, з

інтенсивністю аналогічного випромінювання від еталона, у якому вміст цього елемента відомий. Однак між співвідношенням інтенсивностей і масовою концентрацією однозначної відповідності нема. Це пов'язано з різним поглинанням електронів у речовині та еталоні, різним поглинанням у них електронів зонда і збудженого характеристичного випромінювання, впливом вторинного збудження цього випромінювання. Тому масовий вміст обчислюють з отриманих значень відносної інтенсивності відповідного елемента з уведенням поправок на його атомний номер, поглинання і флуоресценцію. Поправка на атомний номер враховує різне поглинання електронів зонда у взірці й еталоні. Поправку на поглинання вводять через відмінності поглинання характеристичного випромінювання у взірці й еталоні. Поправка на флуоресценцію враховує флуоресцентне збудження випромінювання вимірюваного елемента іншими елементами.

Для того щоб перекрити діапазон визначення елементів від бору ($z = 5$) до урану ($z = 92$), необхідно мати в спектрометрі набір з декількох кристалів з різними значеннями міжплощинних відстаней. Важливо, щоб кристали мали високу ефективність відбиття і хороше хвильове розділення, оскільки від цього залежить здатність розділяти близькі за довжиною хвиль рентгенівські лінії. Необхідною характеристикою кристалів-аналізаторів є їхня здатність не давати інтенсивного випромінювання високих порядків дифракції.

Підготовка взірців

Поверхня взірців повинна мати високу якість полірування (на поверхні не повинно бути подряпин, мікрораковин, завалів на межах зерен та інших дефектів). Це зумовлене тим, що ефективна глибина проникнення електронів пучка у взірець становить від десятих часток до декількох мікрометрів залежно від щільності взірця та робочої напруги. Тому незначні дефекти полірування значно впливають на кут виходу рентгенівського випромінювання.

З кам'яного матеріалу для аналізу готують аншлифи у вигляді брикетів. Розмір брикету залежить від типу аналізатора і використовуюваного тримача взірців. Якщо вихідний матеріал – це зерна мінералів розміром понад 0,05 мм, то для полірування їх залива-

ють епоксидною смолою в металеву гільзу або запресовують у полістирол чи інший зв'язний матеріал. У цей матеріал додають (приблизне співвідношення об'ємів – 3:1) провідний металевий порошок з міді, нікелю, вугілля. Для аналізу можна використовувати комбіновані шліфи, які обрізають під розмір тримача.

Усі електронепровідні мінерали, до яких належать кисневі сполуки, а також мінерали-напівпровідники (сульфіди, селеніди) та інтерметалеві сполуки, розташовані в електронепровідній матриці, перед дослідженням на мікроаналізаторі напилюють тонкою плівкою електропровідного металу. Ця плівка необхідна, щоб забезпечити достатню електропровідність поверхневого шару взірця для “стікання” електронів і запобігання утворенню об'ємного електронного заряду на його поверхні. За наявності заряду електронний пучок взаємодіє з ним, стає нестійким у просторі, і цим самим унеможливується аналіз. Плівка, з одного боку, повинна бути достатньо щільною і товстою, щоб забезпечити достатню електропровідність поверхневого шару, а з іншого, – достатньо прозорою (щоб можна було спостерігати взірець у відбитому світлі оптичного мікроскопа) і несуттєво поглинати електронний пучок та рентгенівське випромінювання. Для напилювання застосовують вугілля та метали у вигляді порошку (мідь, срібло, золото).

Напилювання виконують у вакуумному напилювачі. Наважку металу (3–4 мг) поміщають у танталовий човник, який розігрівають електричним струмом до температури випаровування металу. Відстань від човника до взірця – близько 20 см. Для кількісного визначення аналізовані взірці та взірець-порівняння напилюють одночасно.

Після напилювання провідною плівкою оптичні властивості мінералів змінюються. Тому в оптичному мікроскопі мікроаналізатора з постійним збільшенням у 400 разів часто складно знайти необхідне для аналізу зерно. Щоб полегшити розшук, зерна мінералу до напилювання фотографують у відбитому світлі або певним чином мітять.

Вибір умов аналізу

Головні параметри, які характеризують умови аналізу, такі: робоча напруга, струм зонда, режим стабілізації електронного пу-

чка, режим роботи амплітудного аналізатора, час вимірювань, аналіз у точці, растровий режим лінійного сканування.

Вибір умов аналізу в кожному конкретному випадку залежить від фізичних властивостей і хімічного складу досліджуваного мінералу, завдання досліджень, вимог точності, правильності й чутливості, які ставлять до результатів визначення.

Для кількісного визначення вмісту елементів взірці повинні мати розмір 50–100 мкм² залежно від кількості елементів та гомогенну будову на рівні роздільної здатності мікросонда. Взірець повинен бути стійким до бомбардування електронами зонда; його хімічний склад у зоні аналізу не повинен змінюватися внаслідок термічної й електричної дії пучка.

Під час бомбардування взірця електронами температура в зоні аналізу може зростати до 700–800 °С залежно від тепло-, електропровідності мінералу, густини струму й потужності зонда. Це може призвести до випаровування речовини (вигоряння) або зміни хімічного складу. Наприклад, унаслідок випаровування речовини мінералу в зоні аналізу взірець вигорає, і утворюються мікрократери, що неминуче призводить до зміни кута виходу рентгенівського випромінювання та умов збудження.

Хімічний склад взірця в зоні аналізу може змінюватися і без механічного руйнування поверхні. Наприклад, часто простежують зміну інтенсивності Na або K в альбіті. Це пов'язане з видаленням углиб взірця йонів Na і збагаченням аналізованої зони киснем.

До найменш стійких під зондом мінералів належать фториди, фосфати, польові шпати, мінерали, що містять воду, срібні та срібловмісні мінерали.

Ефективним засобом для зниження температури взірця в зоні аналізу є зменшення густини струму внаслідок збільшення діаметра зонда. Однак у цьому разі суттєво погіршується локальність аналізу.

Вимоги до еталонів

Якість еталонів дуже важлива для отримання точних і правильних результатів. Обов'язковою умовою для еталонів є рівномірний розподіл елементів, у тім числі елементів-домішок. Використання еталонів, які близькі за структурно-хімічними

характеристиками до досліджуваних мінералів, дає змогу звести помилки до мінімуму. Під час аналізу хімічних елементів з порядковим номером менше 30 необхідна відповідність хімічного стану елемента в досліджуваному зразці й еталоні.

Часто під час вивчення мінералогічних об'єктів за допомогою мікроаналізатора за еталон використовують природні мінерали простого або складного складу зі стехіометричним співвідношенням елементів, які вивчені попередньо іншими методами.

Прості оксиди не завжди відповідають стехіометричному співвідношенню елементів. Деякі мінерали, особливо силікати, майже завжди мають стехіометричний склад і задовольняють усі інші вимоги.

До мінералів, які змінюють свій склад у процесі мікрозондового аналізу, належать карбонати, які втрачають групу CO_2 , галоїди, деякі фосфати, польові шпати з Na і K, водовмісні мінерали. Їх не можна використовувати як еталони.

Під час аналізу сульфідів та інтерметалідів як еталон використовують чисті метали і сплави, а також природні сульфіди, арсеніди, сульфоарсеніди.

Важко підібрати еталони близького складу до багатьох мінералів срібла, водовмісних мінералів (група цеолітів та ін.), до мінералів Hg, Na. У таких випадках застосовують деякі хитрощі: знижують струм зонда до мінімуму, розширюють діаметр зонда до 20–50 мкм та ін.

Досвід роботи з мікроаналізу засвідчує, що ліпше як еталони використовувати невелику кількість мінералів з ретельно перевіреним складом, який задовольняє всі перелічені вимоги, ніж намагатися виконати аналіз за еталонами, які мають широкий інтервал концентрацій, однак не задовольняють усіх вимог.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Методы минералогических исследований : [Справочник] / [под ред. А. И. Гинзбурга]. – М., 1985.
2. Сливко Є. М. Мінералогічний аналіз : Текст лекцій / Є. М. Сливко. – Львів, 2004.
3. Электронно-зондовые методы изучения минералов / В. К. Гаранин, Г. П. Кудрявцева, Т. В. Посухова, Н. Е. Сергеева. – М., 1987.

Тема 11. РАСТРОВІ ЗОБРАЖЕННЯ ПІД ЧАС МІКРОЗОНДОВОГО АНАЛІЗУ. ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Первинні електрони зонда, які з великою швидкістю та енергією падають на поверхню взірця і взаємодіють з його атомами, можуть змінювати напрям первинного руху – розсіюватися. Унаслідок цього отримуємо низку електронів, які класифікують так (рис. 13).

Обернено-розсіяними (відбитими) електронами (BE) називають електрони, які внаслідок пружного стикання з атомами елемента відхиляються від свого первинного напрямку аж до виходу зі взірця без втрати або з частковою втратою енергії. Кількісно це явище характеризують *коефіцієнтом оберненого розсіювання* ν , який відображає, яка частка електронів первинного пучка покидає взірець, тобто не бере участі в акті збудження рентгенівського спектра. Цей коефіцієнт залежить від порядкового номера елемента Z . До $Z = 30$ він зростає практично лінійно зі зростанням Z ; у разі великих значень Z лінійність порушується.

На кількість обернено-розсіяних електронів впливає якість полірування аналізованої поверхні взірця, бо кількість електронів, які покинули взірець, пов'язана з кутом їхнього вилітання.

Вторинні електрони (англ. secondary electrons (SE)) – це електрони, які первинно були у взірці, проте, отримавши від електронного пучка достатню енергію, покинули його. Головним джерелом вторинних електронів є зовнішні рівні атома. Вторинні електрони мають енергію близько 50 eV. Оскільки їхня енергія мала, то вони зазнають сильного поглинання зі всіх мікронерівностей поверхні взірця. Тому кількість вторинних електронів залежить від стану поверхні взірця.

Увібрані електрони – це ті електрони, які втратили свою енергію на іонізацію атомів взірця. Їхня кількість за постійного струму зонда залежить від кількості обернено-розсіяних електронів і, як наслідок, від складу взірця.

Під час проведення електронно-зондового мікроаналізу ми отримуємо растрове зображення взірця. За допомогою спеціальної системи розгортки електронний пучок сканує (оббігає) певну пло-

щу поверхні взірця. Синхронно з електронним пучком сканування проводить і промінь електронно-променевої трубки, на екрані якої отримують зображення. На катод трубки подається сигнал, пропорційний кількості або обернено-розсіяних, або вторинних, або увібраних електронів. Як наслідок – на екрані трубки одержують зображення об'єкта у відповідних електронах. Відношення площі растра на трубці до площі сканування пучка на взірці дає нам збільшення.

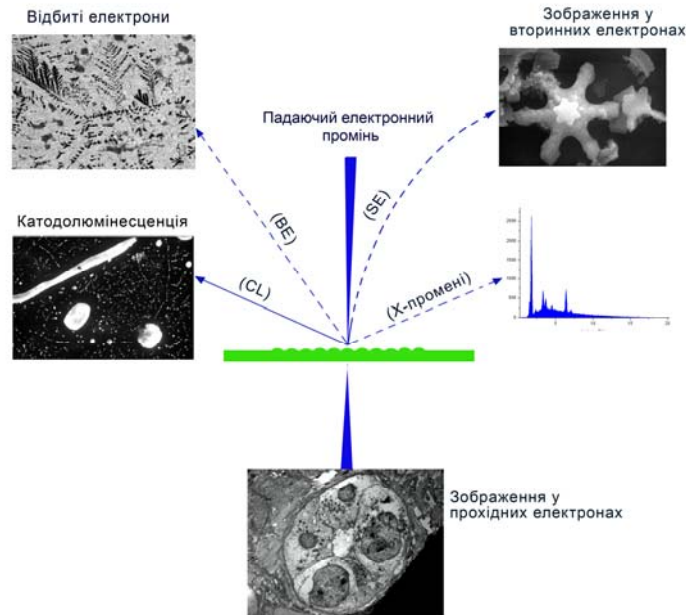


Рис. 13. Результат взаємодії електронного пучка з речовиною мінералу.

Зображення можна отримати:

– в обернено-розсіяних електронах: воно дає інформацію про середній порядковий номер елемента і, менше, відображає стан поверхні взірця. Контрастність зображення двох включень мінералів визначають за різницею їхніх “середніх” атомних номерів. Включення з великим “середнім” порядковим номером (важчі

елементи) на зображенні виглядатимуть темнішими порівняно з включеннями мінералів з меншим “середнім” атомним номером;

– у увібраних електронах: принципово воно таке ж, як і у разі обернено-розсіяних – інформація однакова. Проте для зображення в увібраних електронах немає значення кут вилітання обернено-розсіяних електронів. Тому таке зображення менше залежить від деталей рельєфу поверхні досліджуваного мінералу;

– у вторинних електронах: воно ґрунтується на залежності кількості вторинних електронів, які досягають детектора, від стану поверхні взірця. Контрастність зображення двох мінералів у межах глибини фокусування зонда визначена різницею в рельєфі мінералів. Вторинні електрони внаслідок малої енергії можуть виходити тільки з поверхневого шару взірця, тобто з точки, у яку падає електронний пучок. Тому роздільна здатність зображень у вторинних електронах визначена, головню, діаметром електронного пучка і може досягати 15–20 нм.

Окрім того, під час бомбардування діелектриків і напівпровідників електронами зонда виникає довгохвильове світлове випромінювання в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектра. Це явище називають *катодолюмінесценцією* і пояснюють на підставі зонної теорії твердого тіла. Для діелектриків катодолюмінесцентне світіння можна спостерігати під оптичним мікроскопом, який встановлюють в електронно-зондовий прилад. Якісне зображення поверхонь, які випромінюють катодолюмінесценцію, спостерігають на екрані електронно-променевої трубки. Кількісну інформацію можна отримати в разі реєстрації спектра випромінювання – залежності інтенсивності випромінювання від довжини хвилі.

Застосування електронного мікроскопа дає змогу отримати важливу інформацію про речовину мінералу: аналізують зображення у прохідних електронах (див. тему “Електронна мікроскопія”).

Растрові зображення в електронах і характеристичному рентгенівському випромінюванні широко використовують у практиці дослідження мінералів на мікроаналізаторі. Зображення в електронах дають змогу спостерігати морфологію виділень мінералів, дають інформацію про особливості їхньої мікробудови (ступінь однорідності–неоднорідності, зональність), просторові й часові

взаємовідношення мінералів, ступінь зміни і руйнування мінералів. Зображення в рентгенівському характеристичному випромінюванні дає якісну картину розподілу елемента в межах площі взірця, який сканують, а також дає змогу судити про вміст елемента на одних ділянках взірця порівняно з іншими. Зазначимо, що оцінювати вміст різних елементів, порівнюючи два зображення, у більшості випадків загалом неможливо.

Можна застосовувати і так зване **лінійне сканування**. Його виконують двома способами: переміщенням взірця за нерухомого зонда й навпаки.

Спосіб сканування взірця. Взірець рухається у вибраному напрямі зі швидкістю 0,5–50,0 мкм/хв, інтенсивність лінії записують на стрічці самописця. Такі криві запису на стрічці дають змогу надійніше і точніше, порівняно з растровими зображеннями, судити про вміст елементів в окремих точках по лінії сканування взірця.

Лінійне сканування широко використовують для виявлення характеру розподілу елементів у взірці, з'ясування взаємозалежності й закономірності в розподілі між окремими елементами для визначення форм перебування домішкових елементів, виявлення однорідності та мікробудови мінералів.

Спосіб сканування зонда: у цьому разі пучок рухається по взірцю, а сигнал, що модулює, зі спектрометра надходить на електронно-променевою трубку. Внаслідок цього на екрані трубки викреслюється крива запису інтенсивності по лінії взірця. Цю криву можна накласти на зображення в електронах і точно сумістити з дослідженою ділянкою взірця, на якій відбувався запис інтенсивності. У цьому полягає головна перевага способу сканування зонда порівняно зі способом сканування взірця.

Обчислення результатів електронно-зондового мікроаналізу

Інтенсивність рентгенівського випромінювання аналітичної лінії, яку ми можемо заміряти на мікроаналізаторі, має досить складну залежність від вмісту елемента, який треба визначити, і умов аналізу. Тому аналіз є відносним методом.

Щоб знайти вміст хоча б одного елемента, необхідно знати вміст усіх решти елементів з інших джерел або визначати їх також

на мікроаналізаторі. Для кожного аналізованого складу записують досить громіздку систему рівнянь за кількістю елементів, що їх потрібно визначити, і одне додаткове рівняння для елемента, який не визначають (наприклад, кисень), проте враховують під час обчислення поправок.

У програмах обчислень на ЕОМ використовують так званий спосіб ітерацій (повторень), коли за вихідну концентрацію в формулах для поправок на атомний номер приймають співвідношення інтенсивностей (з урахуванням фону). Потім отримані значення концентрацій використовують під час повторного розрахунку точніших значень з уведенням поправок. Цю операцію виконують декілька разів, доки не досягнуть задовільного відтворення результатів, тобто коли різниця між заданими й отриманими концентраціями всіх елементів у циклі ітерацій не перевищуватиме 0,1–1,0 відн. %. Вихідними даними для обчислення кожного взірця є знайдені за певними рівняннями відносні інтенсивності елементів, їхні порядкові номери, робоча напруга, інформація про використовувані стандарти. Крім того, для кожного елемента програма повинна містити дані для визначення масового коефіцієнта поглинання, значення атомної маси та коефіцієнт переведення елемента в оксид.

Відносні інтенсивності під час обчислення вмісту нормують до одиниці.

Для кисневих сполук вміст кисню на мікроаналізаторі не визначають, проте його необхідно враховувати в разі обчислення поправок як один із головних компонентів складу. З цією метою вміст кисню можна визначати двома способами:

1) відносні інтенсивності переводять в оксиди, потім їх нормують до одиниці й переводять назад в елементи. Вміст кисню можна знайти як різницю між одиницею і сумою елементів, про- нормованих в оксидах;

2) вміст кисню визначають за рівнянням $C_v = 1 - C_i$, де C_v – вміст елемента, який визначають; C_i – вміст елемента в стандарті (взірці порівняння). Цей спосіб доцільніше використовувати в разі аналізу водовмісних мінералів.

Інший метод розрахунку – метод гіпотетичного складу. Сутність його в тому, що спочатку задають гіпотетичний склад, який

максимально наближений до складу досліджуваного взірця. Потім обчислюють поправки на атомний номер (k_Z), поглинання (k_A) і флюоресценцію (k_F), з урахуванням яких знаходять значення концентрацій за формулою

$$I_{\text{взір}}/I_A = kC_A,$$

де I_A – інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання елемента А в еталоні. Потім суму знайдених концентрацій усіх елементів взірця зводять до 100 % і повторюють цю процедуру доти, доки значення концентрацій під час таких ітерацій мало відрізняться одне від одного. Такий метод досить ефективний під час аналізу мінералів, для яких склад можна прогнозувати за допомогою інших мінералогічних методів дослідження (оптичних, рентгенометричних та ін.).

Практичне застосування електронно-зондового рентгеноспектрального мікроаналізу

Можливості електронно-зондового мікроаналізу можна згрупувати за характером завдань, що їх вирішують мінералоги, петрографи та інші фахівці, які досліджують мінеральну сировину.

Діагностика мінералів є одним із найважливіших напрямів рентгеноспектрального мікроаналізу. Завдяки впровадженню цього методу в практику мінералогічних досліджень відкрито багато нових мінеральних видів і різновидів у земних породах та породах позаземного походження (взірці з Місяця, метеорити). Якісний і кількісний аналіз дає змогу уточнити систематику мінералів, з'ясувати форми перебування елементів у мінералах, їхні концентрації; він надає нові методичні можливості для вивчення генезису мінералів, руд і гірських порід, геохімічної поведінки елементів, а також визначає основи вирішення низки прикладних завдань, пов'язаних з виявленням зональності родовищ, розшуками та розвідкою родовищ корисних копалин.

Застосування рентгеноспектрального мікроаналізу привело до відкриття багатьох нових мінеральних видів і різновидів, які перебувають у вигляді мікрровключень в агрегатах. Ілюстрацією цього є знахідки природних сполук платиноїдів з іншими елементами.

Можливість аналізу мікрооб'єктів речовини дало дослідникам ключ до вивчення мінеральних та розплавних включень. Дослідження мінеральних включень дає змогу отримати інформацію про генезис мінералів і має важливе прикладне значення. Наприклад, завдяки аналізу піропу, хроміту та інших сингенетичних включень у діаманті вдалося виявити певні мінералогічні критерії діамантоносності. На прикладі включень у діаманті з кімберлітів Якутії М. Соболев (1974) виявив, що високий вміст хрому у збудненому кальцієм піропі (близько 18,7 мас. % Cr_2O_3) і хроміті з низьким вмістом Al_2O_3 (понад 62 мас. % Cr_2O_3), а також підвищені концентрації $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ в енстатиті властиві мінералам, які асоціюють з діамантом. Ці особливості мінералів-супутників діаманту є типоморфними і можуть бути використані під час розшуків його родовищ.

У процесі діагностики мінералів цінну інформацію можна отримати за допомогою спостереження через оптичний мікроскоп світіння об'єкта в разі бомбардування електронами зонда (катодолюмінесценція). Колір випромінювання є характерним для багатьох мінералів, тому він може слугувати індикатором наявності в них тих чи інших елементів-домішок. Як приклад використання явища катодолюмінесценції для діагностики можна навести відкриття мінералу *синоїту*. У 1973 р. К. Андерсон під час бомбардування електронами полірованого шліфа метеоритної речовини зафіксував дрібні зерна мінералу з характерним яскраво-зеленим світінням. Надалі цей мінерал був затверджений Міжнародною комісією з нових мінералів як синоїт $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Катодолюмінесцентне випромінювання в окремих випадках дає змогу визначати малий вміст елементів-домішок, який подекуди не вдається визначити методом рентгеноспектрального мікроаналізу.

Неоднорідність мінералів. Більшість дослідників виділяє два види неоднорідностей: речовинну (фазова неоднорідність, неоднорідність мінерального агрегату) і структурну (неоднорідність мінерального індивіда). Під час дослідження неоднорідностей на мікроаналізаторі важливого значення набувають такі методичні прийоми, як спостереження в увібраних і відбитих електронах, модальний аналіз, побудова рентгенівських контурних карт концент-

рацій та деякі інші. Дуже перспективні методи спостереження катодолюмінесценції. Розглянемо приклади використання рентгено-спектрального мікроаналізу для дослідження неоднорідності мінералів (головно речовинної).

Зональність часто є сингенетичним різновидом неоднорідності. Це своєрідне відображення історії зміни умов середовища мінералоутворення. Також є епігенетична зональність, формування якої пов'язане з перетворенням мінеральної речовини. Наприклад, дослідження сфалериту з кімберлітової трубки Якутії у відбитих електронах дало змогу виявити тонку ритмічну зональність, зумовлену нерівномірним розподілом заліза в кристалі. Зображення в характеристичних рентгенівських променях засвідчило тонку зональність в арсенідах ряду льолінгіт FeAs_2 –сафлорит CoAs_2 , якої не видно під оптичним мікроскопом.

Структури розпаду твердих розчинів широко виявлені в мінералах різного складу і є одним із найпоширеніших типів епігенетичної неоднорідності. Дослідження засвідчили можливість застосування отриманих на рентгенівському мікроаналізаторі результатів щодо концентрації елементів на межі матриця–виділення як діагностичної ознаки структур розпаду твердого розчину. Можна також вивчати морфологію продуктів розпаду твердих розчинів, їхнє просторове орієнтування і склад.

З генетичного погляду суттєвий інтерес становить дослідження структур розпаду твердого розчину титаномагнетиту серії $\text{FeFe}_2\text{O}-\text{Mg}_2\text{TiO}-\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ та продуктів їхньої подальшої еволюції. Дані про розподіл мангану, титану й магнію у магнетиті, магнезіальній ульвошпінелі та ільменіті, що співіснують*, дають змогу оцінити температуру утворення цих мінералів.

Цікаву інформацію отримано на електронно-зондовому приладі під час дослідження різних етапів розпаду твердого розчину $\text{FeTiO}_3-\text{MgTiO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ та його подальшої еволюції в жовнах ільменіту з кімберлітових трубок Якутії.

Структури заміщення теж широко виявлені в мінералах. І тут суттєву роль у їхньому вивченні відіграє рентгеноспектраль-

*Концентрації цих елементів можна визначити кількісним рентгеноспектральним мікроаналізом.

ний мікроаналіз. Для дослідження структур заміщення дуже інформативними є зображення у вторинних, відбитих, увібраних електронах, характеристичних рентгенівських променях і визначення концентрації елементів.

Вивчення включень у мінералах. За допомогою електронно-зондових приладів можна досліджувати розплавні та газорідинні включення в мінералах: гетерогенність їхньої будови чітко виявлена на зображеннях у відбитих електронах і характеристичних рентгенівських променях.

Якісний рентгеноспектральний аналіз верхніх ділянок невідкритих включень мікромінералів – це ефективна методика використання рентгенівського мікроаналізатора для вивчення газорідинних включень.

Розроблено методику дослідження мінеральних включень за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу. Причому діагностувати тверді фази включень можна не тільки на підставі даних локального якісного аналізу, а й з урахуванням морфологічних особливостей мінералів-включень.

Дослідження дисперсних мінералів. У методиці мікрозондового аналізу поняття “дисперсні виділення” охоплює такі явища:

1) аналізований мінерал представлений дрібними (до 10 мкм), проте гомогенними включеннями в іншому мінералі, або ж два чи більше мінералів утворюють тонкі взаємні проростання;

2) аналізований об’єкт утворює великі неоднорідні виділення непостійного хімічного складу, для яких просторової роздільної здатності недостатньо, щоб достовірно визначити форму перебування в них окремих елементів; сюди належать головню продукти гіпогенної та гіпергенної зміни мінералів, продукти розпаду твердих розчинів.

У разі визначення низького вмісту елементів (до 5–3 %) у дисперсних включеннях необхідно брати до уваги можливість флуоресцентного збудження елементів мінералу-матриці характеристичним випромінюванням елементів включення. Тоді суттєво погіршується локальність кількісного аналізу, а необхідний для цієї мети розмір включень може становити 20–30 мкм, як, наприклад, під час визначення домішкових елементів – Ті й Са – у включеннях магнетиту, які містяться в титаніті. Інтенсивність характе-

ристичного випромінювання Fe, збуджена у включенні магнетиту, може вийти за межі включення і спричинити флуоресцентне збудження Ti й Ca у титаніті, яке спектрометр зареєструє в магнетиті.

Застосування рентгеноспектрального мікроаналізу в геохімії

Методики вивчення мінералів за допомогою мікрозонду для вирішення різноманітних геохімічних завдань практично нічим не відрізняються від тих, які застосовують під час мінералогічних досліджень. Зокрема, дослідники зібрали достовірні результати щодо поведінки елементів платиноїдів у процесах рудоутворення. Виявлено два типи стану платинових металів у сульфідних рудах: власне мінерали елементів платиноїдів і тверді розчини паладію в рудоутворювальних сульфідах. Відповідно, ізоморфне входження паладію в природні сульфіди відображає геохімічні умови утворення паладієвмісного пентландиту.

За допомогою мікрозондового аналізу вдалося виявити зональність піроксенів у мелілітовмісних і безмелілітових породах лужно-ультраосновних масивів, що в поєднанні з петрохімічною та геохімічною характеристиками цих порід дало підстави для висновку про наявність двох диференційованих серій у складі лужно-ультраосновної формації. Під час дослідження розподілу рідкісноземельних елементів і стронцію в апатиті з порід обох серій удалося виявити різні типи зональності, на підставі чого дійшли висновку про те, що в процесі диференціації мелілітовмісних магм в апатиті відбувається інтенсивне фракціонування рідкісних земель з коефіцієнтом розподілу < 1 за порівняно сталого вмісту стронцію, і, навпаки, під час диференціації більш глибинних піроксен-нефелінових (тобто менш кальцієвих) магм рідкісні землі в апатиті не фракціонують, зате стронцій інтенсивно фракціонує з коефіцієнтом > 1 .

Під час вивчення каситериту з пегматитових родовищ із різною геохімічною спеціалізацією дослідники визначили нерівномірний розподіл Ta (до 3 мас. %), Nb, Fe і Mn як у власне каситериті на мікронному рівні, так і у включеннях, які в значній кількості представлені групою колумбіту–танталіту, вростками тапіоліту, що утворюють структури розпаду твердих розчинів у

каситериті. Зіставлення отриманих та експериментальних даних з вивчення фазових співвідношень у станум-танталових системах дало підстави для висновку про лужність мінералоутворювальних розчинів.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Гаранин В. К. Применение электронно-зондовых приборов для изучения минерального вещества / В. К. Гаранин, Г. П. Кудрявцева. – М., 1983.
2. Лапутина И. П. Микрозонд в минералогии / И. П. Лапутина. – М., 1991.
3. Методы минералогических исследований : [Справочник] / [под ред. А. И. Гинзбурга]. – М., 1985.
4. Электронно-зондовые методы изучения минералов / В. К. Гаранин, Г. П. Кудрявцева, Т. В. Посухова, Н. Е. Сергеева. – М., 1987.

Тема 12. ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

Застосування в мікроскопії електронних променів з довжиною хвилі, на п'ять порядків меншою від світлової, дало змогу перейти до отримання зображення з роздільною здатністю близько 0,1 нм і побачити будову колоїдних частинок, плоскі сітки кристалічних ґраток, досліджувати речовину на атомарному рівні. Прилад, за допомогою якого отримують збільшене зображення в потоці електронів, керованих електричними та магнітними полями, називають електронним мікроскопом.

За допомогою електронного мікроскопа можна вивчати характеристики мінералів, які недоступні іншим методам. Електронна мікроскопія в поєднанні з аналітичними приставками вже давно є так само поширеним і необхідним методом, як, наприклад, рентгенографічний, ІЧ-спектрометричний та ін. Електронний мікроскоп із приладу для спостереження став приладом для вимірювання й аналізування.

Взаємодія електронного пучка з речовиною призводить до утворення вторинних, відбитих і увібраних електронів, неперервного та характеристичного рентгенівського випромінювання, довгохвильового електромагнітного випромінювання у видимій, УФ- і

ІЧ-ділянках спектра (див. рис. 13). Використання цих корисних сигналів в електронних мікроскопах дає змогу отримати різнобічну інформацію про об'єкт дослідження: морфологію, склад, кристалічну структуру тощо.

Електронна мікроскопія охоплює просвічувальну (трансмісійну) електронну мікроскопію (ПЕМ), растрову електронну мікроскопію (РЕМ) та електронну мікродифракцію.

Просвічувальна (трансмісійна) електронна мікроскопія (ПЕМ)

Просвічувальні електронні мікроскопи дають змогу вивчати об'єкти в прохідному потоці електронів, вони призначені для дослідження тонких взірців. У такому електронному мікроскопі отримують зображення з високою роздільною здатністю та дифракційну картину тієї ж ділянки досліджуваного взірця. Роздільна здатність найліпших моделей просвітних мікроскопів досягає 0,07 нм (по ґратці) і 0,12 нм (по точках), що забезпечує пряме спостереження атомних ґраток, окремих молекулярних угруповань і пряме спостереження вакансій у кристалічних структурах твердих тіл.

Головними вузлами просвічувального електронного мікроскопа є колона мікроскопа, у якій розміщена електронно-оптична система, система електроживлення з пультами управління та вакуумна система.

Електронно-оптична система слугує для отримання збільшених зображень об'єкта. Система електроживлення забезпечує роботу всіх вузлів електронного мікроскопа. Вакуумна система створює високий вакуум у колоні, щоб потік електронів не розсіювався від взаємодії з молекулами повітря.

Принцип будови електронного мікроскопа подібний до конструкції світлового. Колона мікроскопа містить джерело спрямованого потоку електронів – електронну гармату, систему фокусувальних лінз, столик для взірців, екран, що флуоресціює, та фотокамеру. Між катодом і анодом електронної гармати створюється потужне електричне поле, яке збільшує швидкість електронів. Зі збільшенням швидкості електронів зменшується довжина хвилі і, відповідно, підвищується роздільна здатність оптичної си-

стеми. Електрони проходять через конденсор, призначення якого – збирати і направляти на об’єкт дослідження якомога більше променів. Конденсор складений із двох електромагнітних лінз – це котушки з великою кількістю витків провідника, які поміщені в залізний панцир. Усередині котушок встановлено полюсні наконечники спеціальної форми, у проміжку між якими створюється магнітне поле високої напруги.

Зображення об’єкта фокусується на екрані, що флуоресцює. Його розглядають за допомогою оптичного мікроскопа, який встановлюють навпроти екрана. Вся електронно-оптична система повинна мати глибокий вакуум (10^{-3} Па).

Під час електронно-мікроскопічних досліджень використовують прямі і непрямі методи. До прямих методів належать: метод суспензій, метод тонких металевих плівок, ультратонких зрізів та метод іонного стоншення взірців. Непрямі методи – це дослідження реплік (відбитків з поверхні взірця).

Метод суспензій з успіхом застосовують під час вивчення глинистих мінералів. Спосіб приготування суспензій залежить від того, який матеріал і з якою метою необхідно досліджувати. Якщо йдеться про фракцію < 1 мкм, то препарат необхідно готувати з самої фракції. Потрібно брати до уваги кількість вихідного матеріалу, характер дисперсного середовища, способи диспергації й нанесення.

Як дисперсійне середовище використовують різні рідини, які повинні задовольняти певні вимоги: повністю випаровуватися, не залишати ніяких слідів, не розчиняти плівку-підкладку. Для цього звичайно застосовують воду, проте в окремих випадках це можуть бути ацетон, бензол, спирт, бензин.

Диспергацію проводять, зазвичай, простим збовтуванням у рідині, інколи механічним подрібненням і подальшим суспензуванням. Однак сухе подрібнення інтенсивно порушує форму частинок, тому бажано подрібнювати у вологому середовищі – у яшмову ступку з мінералом піпеткою додають дві–три краплі дистильованої води й обережно розтирають до однорідної каші. Потім додають три чверті об’єму ступки дистильованої води, перемішують і переливають у чисту пробірку. Для приготування препаратів суспензію можна використовувати лише після того, як

осядуть великі частинки. Тому час від моменту приготування суспензії до її нанесення на плівку-підкладку для різних мінералів різний. Наприклад, для монтморилоніту пробу можна наносити через 5–6 год, для каолініту – через 20–30 хв.

Суспензії можна готувати і за допомогою ультразвукових диспергаторів. Отримані на них препарати відрізняються дуже рівномірним розподілом частинок на плівці.

Наносять суспензії піпеткою на спеціальні плівки-підкладки: це пластикові або металеві сіточки, які вкривають тонкою колодісковою плівкою. Потім сіточку з суспензією поміщають у сушильну шафу і за $T = 40\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ висушують; готовність препарату контролюють за допомогою оптичного світлового мікроскопа.

Звичайні електронно-мікроскопічні знімки на просвіт, отримані з препаратів, виготовлених методом суспензії, дають уявлення про контури, розмір і відносну товщину окремих частинок. Відтінювання препаратів важкими металами посилює контрастність зображення і дає змогу виявити об'ємність частинок. Однак повної морфологічної характеристики окремих частинок цими способами отримати все ж не вдається, це можна виконати тільки методом реплік.

Метод тонких металевих плівок – це дослідження тонких плівок, отриманих хімічним, електролітичним або механічним стоншенням масивних взірців. Взірці, які досліджують на просвіт в електронному мікроскопі, повинні мати майже паралельні сторони, бути досить тонкими і мати чисту поліровану поверхню. Прозорість об'єктів залежить, насамперед, від атомного номера елемента. Наприклад, для урану товщина плівки не повинна перевищувати 50–100 нм, а для алюмінію може досягати декількох мікронів. Найпоширенішим методом виготовлення тонких плівок з масивних взірців є метод електролітичного полірування, а для непрозорих матеріалів – хімічне полірування.

У **методі ультратонких зрізів** для отримання тонких препаратів завтовшки від 10 до 100 нм застосовують спеціальні прилади – ультрамікротоми, які мають алмазні ножі з кутами різання від 45 до 60°. Взірці попередньо заточують у вигляді прямокутної піраміди з площею перерізу близько 0,1 мм², для чого їх попередньо запресовують у спеціальні полімерні суміші. Процес різання вико-

нують переміщенням закріпленого на поворотному стрижні взірця біля гострого краю ножа. Поперечна подача стрижня, що визначає товщину зрізу, відбувається завдяки термічному видовженню під час пропускання електричного струму. Невелике видовження стрижня і визначає невелику товщину зрізу. Ніж мікротома закріплений разом із заповненою певною рідиною ванночкою, куди збираються зрізи (їх “виловлюють” з поверхні рідини мідними сіточками з плівкою-підкладкою).

Метод іонного стоншення взірців. Ефективним методом виготовлення тонких плівок із полірованих шліфів є йонне бомбардування або йонне травлення за допомогою пучка йонів аргону чи інших елементів. Досліджувані взірці поміщають у спеціальну установку, у якій досягається певний вакуум. У процесі йонного травлення виявляють дефекти упакування, межі зерен, характерні особливості рельєфу з утворенням поверхонь конусів і горбиків, пов'язаних з точковими дефектами й дислокаціями, що породжує йонний пучок.

Метод реплік – це дослідження відбитків у вигляді тонких плівок, які точно передають рельєф поверхні. Суть методу полягає в тому, що на поверхню досліджуваного взірця наносять тонкий шар речовини, який потім відділяють і вивчають на просвіт у ПЕМ. Репліки отримують з поверхні окремих мінеральних частинок та їхніх агрегатів, зломів масивних взірців, а також з поверхні полірованих шліфів, які піддавали хімічному або йонному травленню. Головною вимогою до поверхні взірців є відсутність грубого мікрорельєфу. Відбитки з поверхні отримують: 1) із пластикових матеріалів (лакові репліки); 2) із речовин, які випаровуються у вакуумі (напилені репліки); 3) унаслідок окиснення поверхні взірця (окисні репліки). Найчастіше використовують напилені репліки, які мають високу роздільну здатність. Серед них звичайно досліджують вугільні репліки, які отримують методом термічного випаровування вугілля у вакуумі; їхньою перевагою є досить хороша прозорість, хімічна інертність та міцність.

Найбільші труднощі виникають під час отримання реплік з окремих частинок малого розміру. У кожному конкретному випадку спеціально відпрацьовують той чи інший прийом препарування взірців. Їх можна звести до двох головних методів: 1) отримання

реплік з частинок, нанесених на скло, слюду або злам галіту;
2) попередня цементация дрібних кристалів.

Вугільну репліку від поверхні взірця відділяють двома способами:

хімічний спосіб – взірець з реплікою поміщають у розчинник (для взірця). Репліка (плівка) спливає, її виловлюють платиновою сіточкою, промивають дистильованою водою, висушують і аналізують;

механічний спосіб – репліку відділяють за допомогою желатину. Готують 30–40 % розчин желатину в гарячій воді (45–50 °С), наносять рівномірно на неконтактний бік репліки і залишають до повного висихання. Приблизно через дві години її обережно здирають лезом разом із вугільною плівкою і поміщають у воду. Воду підігрівають до 80–90 °С, желатин розчиняється, а плівка спливає на поверхню. Її промивають гарячою дистильованою водою, потім спиртом, висушують і монтуєть на столику електронного мікроскопа.

У методі реплік контраст зображення визначений неоднаковою товщиною репліки в різних ділянках, що залежить від поверхні об'єкта; в окремих випадках отримують слабкоконтрастні зображення. Тоді доводиться застосовувати штучне підсилення контрасту зображення, використовуючи метод відтінення важкими металами з високою розсіювальною здатністю для електронів. Найчастіше для відтінення застосовують хром, золото, платину, сплав платини з паладієм, оксид вольфраму та інші метали, які розпилюють зі спеціальних випарювачів. В основі методу є похиле напилювання у вакуумі на взірець тонкого шару металу. Частинки металу утворюють шар незначної товщини на ділянках препарату, які повернені до випарювача і розміщені перпендикулярно до падаючого потоку частинок металу. Ці ділянки будуть найменш прозорими для електронів і на зображенні темнішими. Навпаки, у ділянках, затінених деталями рельєфу, напилювання не відбуватиметься; ці ділянки залишаться прозорішими для електронів і на електронно-мікроскопічному зображенні утворюватимуть світлі "тіні". Унаслідок цього контраст зображення значно посилиться.

Головні галузі застосування ПЕМ

Виявлення мікроморфологічних особливостей мінеральних індивідів та їхніх агрегатів. За допомогою ПЕМ можна досліджувати тонкодисперсні мінерали: визначати форму, розмір, відносну товщину та орієнтування окремих мінеральних індивідів, співвідношення частинок різної форми та розміру. Для багатьох мінералів вивчено мікроскульптуру граней кристалів (фігури росту, розчинення, характер двійникування та інші тонкі деталі поверхні), а також поверхонь спайності й зламу. Для мінеральних агрегатів можна досліджувати тонкі структурно-текстурні особливості, спостерігати зародження й ріст кристалічних зерен, їхню перекристалізацію, деформаційні процеси, заміщення пізнішими мінералами.

Дослідження морфологічних особливостей мінералів в електронно-мікроскопічних знімках важливе як для діагностики, так і для кристаломорфологічного аналізу. Морфологія і розмір зерен, якими складений індивід, часто дають змогу судити про швидкість охолодження мінералів та умови їхньої кристалізації під час ендегенного рудоутворення. Взаємне укладання блоків, характер міжзернового простору, кристаломорфність пелітової складової, пористість агрегатів відіграють важливу роль у разі визначення фільтрації розчинів через породу і збагачення її корисним компонентом.

Важливу роль відіграє ПЕМ у дослідженні шаруватих мінералів. За її допомогою можна розрізняти політипні й поліморфні модифікації шаруватих мінералів, ступінь кристалічності, визначати тип змішаношаруватих утворень.

Контроль ступеня однорідності мінералів. Завдяки ПЕМ можна виявляти речовинну однорідність взірців за великого збільшення та фазові неоднорідності мінералів – знаходити і діагностувати мікровключення (тверді фази і газиво-рідинні включення), тонкі структури розпаду твердих розчинів, зональність неоднорідності кристалів та продуктів їхньої зміни. Дослідження під електронним мікроскопом засвідчили, що більшість мінералів, які раніше вважали гомогенними, у певній кількості містять дрібні включення інших мінеральних фаз. Це суттєво змінило уявлення про природу мінеральних видів, явища ізоморфізму і межі ізоморфних заміщень.

Фазова неоднорідність відрізняється за часом утворення. Мікроключення поділяють на прото-, син- та епігенетичні. Найпоширенішим типом епігенетичної однорідності є структури розпаду твердих розчинів, які часто виявлені в мінералах різних класів. Характерним прикладом неоднорідних мінералів є група природних феришпінелідів, які містять різноманітні структури розпаду твердого розчину – дрібногратчасті, пластинчасті, сітчасті, паркетоподібні, емульсійні тощо.

Спостереження реальної кристалічної структури мінералів. Завдяки ПЕМ на зображеннях кристалічних ґраток можна фіксувати смуги, які відповідають міжплощинним відстаням близько 0,1 нм. Нині за допомогою електронних мікрофотографій вивчають дислокації і дефекти упакування, оскільки деформація ґратки змінює умови дифракції електронного пучка, і, відповідно, контраст зображення порівняно з сусідніми ділянками. Досягнення високої роздільної здатності сприяє спостереженням за реальними особливостями розміщення атомів у ґратках, вакансіями в реальних структурах мінералів.

Растрова електронна мікроскопія (РЕМ)

У сучасних мінералогічних дослідженнях растровий електронний мікроскоп використовують як з рентгенівським аналізатором, так і самостійно. Принцип дії РЕМ ґрунтується на аналізі вторинних електронів, які виникають під час взаємодії електронного зонда з речовиною (див. тему “Електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз”). Зображення поверхні об’єкта формується скануванням первинного пучка електронів по поверхні взірця. Зображення об’єкта отримуємо на екрані електронно-променевої трубки і фіксуємо під час знімання на фотоплівку.

Розглянемо детальніше методи підготовки взірців та галузі застосування РЕМ.

Методи підготовки взірців. Однією з переваг РЕМ є спрощене приготування взірців. Товщина препарату для РЕМ (на відміну від ПЕМ) не має значення для отримання й якості зображення. Розмір взірця визначений розміром стандартного тримача зі спеціальними приставками для взірців. Перед дослідженням взірці потрібно старанно відчистити від пилу та інших сторонніх забруд-

нень, а також знежирити. Чищення препаратів ефективно виконують на ультразвуковому диспергаторі або за допомогою спеціальних розчинників.

Взірці, які не проводять струму, потрібно напилювати тонкою плівкою важкого металу (наприклад, Au, Ag, Pt та ін.). Призначення плівки – запобігти появі заряду на взірці та скупченню заряду на випуклих ділянках його поверхні, а також збільшити емісію вторинних електронів, яка у важких металів значно вища, ніж у легких.

Під час роботи з крихкими та пористими взірцями виконують двошарове напилювання. Спочатку на об'єкт напилюють тонкий (до 10 нм) шар вуглецю, оскільки він має високу розсіювальну здатність і тому, на відміну від атомів важких металів, легко проникає в найдрібніші тріщинки, утворюючи на поверхні взірця суцільне провідне покриття. Вуглецева плівка забезпечує рівномірне “стікання” електронів пучка з поверхні досліджуваного об'єкта, що унеможливує появу локальних розрядів і отримання неякісних зображень.

Напилювання взірців проводять методами термічного напилювання або катодного розпилювання. Операції виконують у спеціальних вакуумних установках.

Головні галузі застосування РЕМ. Використання растрового електронного мікроскопа дає змогу отримувати інформацію для вирішення низки важливих теоретичних і практичних завдань. До них належать:

- вивчення мікрорельєфу поверхні граней та форми мікрокристалів;
- вивчення внутрішньої структури полі- та мономінеральних взірців;
- дослідження включень, структур розпаду твердих розчинів, структур окиснення і заміщення, пористості, фігур росту, розчинення й регенерації.

Усе це потрібно для виявлення типоморфних ознак мінералів різного генезису і реконструкції умов мінералоутворення.

Відносна простота препарування взірців і досить висока роздільна здатність зумовлюють широкі можливості використання РЕМ для вивчення габітусних форм мікрокристалів. Такі дослі-

дження мають важливе значення для діагностики тонкодисперсних фаз і для кристаломорфологічного аналізу. Наприклад, відомо, що для кристалів природного діаманту характерний чіткий типоморфізм. Кристаломорфологія цього мінералу з кімберлітових трубок та інших джерел суттєво відрізняється, що підтверджують растрові фотографії. Дослідження мікрморфології зерен гранатів і хромшпінелідів із кімберлітових трубок і ореолів розсіювання також дало змогу виявити морфологічні ознаки мінералів, за якими можна визначити джерело знесення й отримати інформацію про віддаленість ореолу від корінного родовища. До таких ознак належать: наявність у трубках різних морфологічних типів кристалів хромшпінелідів (октаедри, складні віцинальні багатогранники, округлі віцинальні кристали з блоковою будовою). Співвідношення морфологічних типів специфічне для кожного кімберлітового тіла, тому його можна використовувати під час розшуків кімберлітових тіл шліховим методом.

Специфічні форми мають не тільки окремі мінерали різного генезису, а й загартовані частинки, які складаються із силікатного скла з дендритоподібними мікровключеннями ульвошпінелі, вюститу, інколи армолколіту і кулеподібними включеннями самородного заліза. Форма таких частинок (куле-, гантелеподібна) зумовлена особливими умовами їхньої кристалізації під час швидкого охолодження у сильно відновлювальному середовищі, насиченому газами.

Важливе значення має виявлення процесів утворення нових мінеральних фаз у випадку розчинення і перевідкладання речовини мінералів. Виявляють шляхи мікроміграції елементів, накопичення їх в окремих місцях у матриці мінералу, визначають можливість винесення мікрокомпонентів за межі індивіда. Це дуже важливо під час різних ізотопних досліджень, коли за вмістом того чи іншого компонента в матриці акцесорного мінералу визначають вік вмісної породи.

Беззаперечне значення має РЕМ під час вибору оптимальних варіантів збагачення речовини, вилучення корисного компонента, визначення розміру і форми зерен фракцій технологічних проб, чистоти поверхні їхніх зерен, коли інші методи не здатні вирішувати подібні питання.

Електронно-мікроскопічний аналіз поверхонь мінеральних зерен дає змогу виявляти і спостерігати низку мікроскульптурних форм, які утворюються в процесі росту, розчинення і регенерації зерен. До таких форм належать, наприклад, сходинки росту на поверхні кристалів, висота яких свідчить про ступінь пересичення розчинів і швидкість кристалізації речовини в процесі кристалізації. Різноманітні мікроскульптурні форми (пори розчинення, нарости, шагрень) утворюються під час розчинення й регенерації мінералів у процесі осадоагромадження й діагенезу, причому такі форми можна отримувати й експериментально, моделюючи зміну фізико-хімічного середовища.

Інформативними є методи РЕМ і для вивчення мікрорельєфу поверхні мінералів із важкої фракції шліхових проб. Характер мікрорельєфу поверхні зерен – одна з головних ознак, за якими виконують типізацію ореолів розсіювання (виявлення зв'язку ореолу з певним корінним джерелом і визначення віддаленості ореолу від корінного джерела) під час шліхо-мінералогічних розшуків. Наприклад, за особливостями мікрорельєфу зерен ільменіту (гладкий, пірамідально-горбкуватий, східчасто-шаруватий) можна визначити корінне джерело розсіювання ореолу, а за наявністю або відсутністю на поверхні зерен корозійного чи механогенного рельєфу – судити про віддаленість від корінного джерела (локалізація ореолу).

Перевага РЕМ – з'ясування форми перебування корисного компонента в руді, у мінералі, у фракціях технологічних проб, коли корисний компонент є в тонкодисперсному стані або розсіяний у матриці мінералу. Методами РЕМ можна виявити:

- тонкодисперсні фази з розміром блоків інколи в декілька елементарних ґраток;
- розсіяні мікрофази (мікрровключення) в породі й мінералі; можна з'ясувати, чи вони захоплені під час росту, чи сформувалися внаслідок дифузійних процесів (природне “старіння” твердих розчинів), чи утворилися з речовини, привнесеної післярудними розчинами, чи внаслідок розчинення і перевідкладання речовини вмісної матриці мінералу або породи;
- фази, що утворилися внаслідок розкриття і розколювання мінералу газово-рідинних включень;

– сорбційну форму зв'язку корисного компонента з матрицею.

Електронна мікродифракція (електронографія)

Електронам, як і рентгенівським променям, властива дифракція. Це явище відкрили 1927 р. американські вчені Девісеон і Джеммер. Тут є своя специфіка порівняно з рентгенівськими променями. Атом речовини розсіює електрони значно сильніше, ніж рентгенівські промені, тому взірцями слугують тонкі плівки – завтовшки 10^{-6} – 10^{-5} см (для рентгенівського аналізу – декілька сантиметрів).

Дифракційні максимуми утворюються відповідно до відомої формули Брегга–Вульфа, вони зумовлені регулярним розміщенням атомів у кристалічній структурі речовини. Унаслідок дифракції електронів виникає характерна для кожної речовини дифракційна картина, яка дає змогу судити про її кристалічну структуру. На цьому ґрунтується метод, який називають *методом мікродифракції*, або *електронографії*. Цим методом можна вивчати тонкодисперсні речовини, які є рентгеноаморфними, а також тонкі шари (2–100 нм), які недоступні для рентгеноструктурного аналізу.

Електронно-оптична схема електронного мікроскопа дає змогу реалізувати дифракцію електронів і отримати дифракційну картину – електронограму. Дифракційна картина буває точковою, з рефlekсами у вигляді плям; її отримують від монокристалів. Кожний рефлекс відповідає електронам, відбитим від серії площин, які мають певне значення індексу *hkl*. Кільцева електронограма утворюється під час проходження електронного пучка через полікристалічний препарат, що складається з багатьох хаотично орієнтованих мікрочисталів.

Об'єктами дослідження електронографії є різноманітні тонкі плівки, поверхні твердих тіл, а також газові молекули (газова електронографія). За методикою і характером завдань, які вирішують, розрізняють електронографію з високою (100 кВ) і низькою (5 кВ) енергією електронів. Щодо вивчення мінералів реальне значення має електронографія з високою енергією електронів.

Для виконання мікродифракційних досліджень придатні будь-які сучасні трансмісійні електронні мікроскопи, оскільки невіддільним елементом у них є проміжна лінза, розміщена між

об'єктивом і проєкційним екраном. Лінза здатна переносити на екран як зображення, так і дифракційну картину об'єкта.

Дослідження проводять нанесенням суспензії на тонку аморфну вуглецеву плівку, яку отримують завдяки випаровуванню й осадженню на гладкій поверхні вуглецю у вакуумі.

Картини мікродифракції надають цінну інформацію у разі дослідження еволюції мінералів, коли під час спостереження виділень дочірньої фази із материнської можна визначити їхнє взаємне кристалографічне орієнтування.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Гаранин В. К. Применение электронно-зондовых приборов для изучения минерального вещества / В. К. Гаранин, Г. П. Кудрявцева. – М., 1983.
2. Лапутина И. П. Микрозонд в минералогии / И. П. Лапутина. – М. : Наука, 1991. – 139 с.
3. Методы минералогических исследований : [Справочник] / [под ред. А. И. Гинзбурга]. – М., 1985.
4. Методы электронной микроскопии минералов / Г. С. Грицаенко, Б. Б. Звягин, Р. В. Боярская [и др.]. – М., 1969.
5. Современные физические методы в геохимии / В. Ф. Баранов, Г. Н. Гончаров, М. Л. Зорина [и др.]. – Л., 1990.
6. Стенина Н. Г. Просвечивающая электронная микроскопия в задачах генетической минералогии / Н. Г. Стенина. – Новосибирск, 1985.
7. Электронно-зондовые методы изучения минералов / В. К. Гаранин, Г. П. Кудрявцева, Е. В. Посухова, Н. Е. Сергеева. – М., 1987.
8. Электронная микроскопия в минералогии / [под ред. Г.-Р. Венка]. – М., 1979.

Тема 13. ОПТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ МІНЕРАЛІВ

Оптична спектроскопія – це один із ефективних методів дослідження природи таких важливих діагностичних і типоморфних властивостей мінералів, як забарвлення і плеохроїзм. Головна увага тут зосереджена на ідіохроматичному забарвленні, оскільки багато його особливостей залежить від складу мінералів та їхньої структури.

Головним завданням оптико-спектроскопічних досліджень є виявлення природи і пояснення кристалохімічних моделей оптично активних центрів, які селективно поглинають випромінювання оптичного діапазону електромагнітного спектра (ближня ультрафіолетова (180–380 нм), видима (380–700) і ближня інфрачервона (700–2 500 нм) ділянки).

Під терміном “оптично активний центр” (ОАЦ) розуміють:

1) різновалентні йони *d*- і *f*-елементів (як видоутворювальні, так і домішкові), які утворюють у кристалічній структурі мінералу різні координаційні комплекси (наприклад, Fe_6^{3+} , Fe_6^{2+} , Cr_6^{3+} , V_6^{3+} , Mn_6^{3+} у структурі берилу, Fe_8^{2+} , Fe_6^{3+} , Cr_6^{3+} , Ti_6^{3+} , Mn_8^{2+} , Mn_6^{3+} у структурі гранату, Nd_8^{3+} , U_8^{4+} , Tb_8^{3+} , Nb_8^{4+} та інші у структурі циркону);

2) електронні та діркові центри забарвлення (різні варіанти діркових центрів О- у силікатах та інших кисневих сполуках, F-центри у флюориті, апатиті) молекулярні йони-радикали (S_2^- , S_3^- , S_4^-) та неорганічні радикали (CO_3^- , CO_2^- , CO_3^{3-} , SO_4^- , SO_3^- та ін.);

3) певні структурні комбінації йонів *d*- і *f*-елементів або електронних і діркових центрів, у тім числі в структурі мінералу.

Більшість виявлених у мінералах оптично активних центрів поглинає електромагнітне випромінювання видимого діапазону, тому вони певною мірою зумовлюють забарвлення мінералу, тобто їх можна трактувати як “хромофорні центри”.

Надійна ідентифікація ОАЦ у мінералах дає змогу вирішувати такі завдання:

- досліджувати природу забарвлення мінералів, у тім числі для кожного окремого мінерального індивіда або окремих його ділянок у випадку зональної чи секторіальної будови;
- визначати характер розподілу ОАЦ за структурно нееквівалентними позиціями;
- виявляти валентний стан і структурне положення таких центрів, геометрію (розмір і локальну симетрію) структурних позицій, що їх уміщують.

Широкі можливості методу в мінералогічній практиці забезпечені й тим, що окремі види ОАЦ або їхні певні кількісні та якісні поєднання (комбінації) можна використовувати як геохімічні та генетичні індикатори, надійні типоморфні ознаки.

Сучасне розуміння забарвлення мінералів пов'язане з вивченням типів оптичного поглинання (оптичних спектрів), детальним розрахунком та інтерпретацією спектрів з використанням теоретичного апарату й методичних прийомів оптичної спектроскопії. В основі інтерпретації оптичних спектрів поглинання мінералів є положення теорій електронної будови твердого тіла: теорії кристалічного поля, молекулярних орбіталей та зонної теорії.

Перші дві з них дуже важливі для пояснень поширення в оптичних спектрах природних мінералів-діелектриків смуг кристалічного поля і смуг перенесення заряду. Зонну теорію твердого тіла використовують, головню, для пояснення кристалооптичних властивостей мінералів, які мають високе відбиття (з металевим, ковалентно-металевим та ковалентним типами хімічного зв'язку).

У *теорії кристалічного поля* припускають, що координаційний комплекс у кристалічній структурі мінералу можна трактувати як систему, що складена з центрального атома (іона) і негативно заряджених атомів (іонів), які його оточують. Їх називають лігандами. Їхній вплив на електронну будову центрального атома суто електростатичний. Основний ефект впливу поля ліганд на центральний атом (іон) – це розщеплення електронних термів центрального атома.

Теорія молекулярних орбіталей трактує координаційний комплекс як єдину квантово-механічну систему, що містить атомні орбіти як центрального металевго йона, так і навколишніх лігандів: орбіти металевго йона, взаємодіючи з лігандними орбіталями такого ж типу симетрії, формують молекулярні орбіталі комплексу загалом. Коли електрон під дією випромінювання переходить з орбіталі, яка майже цілком сконцентрована біля одного атома, на орбіталь, яка цілком належить іншому атому, то вважають, що відбувається перехід з перенесенням заряду. Смугою в спектрі поглинання, яка відповідає такому перенесенню, називають смугою перенесення заряду.

Згідно з *зонною теорією* будови твердого тіла, забарвлення зумовлене електронами, відірваними від атомів і здатними вільно переміщуватися в структурах та, відповідно, утворювати енергетичні зони. Форма енергетичних зон і проміжків між ними відповідає за забарвлення мінералу. Згідно з розробленою Н. Бором планета-

рною моделлю будови атома, енергія його електронів може набувати лише дискретних значень. Подібний стан електронів, який відповідає певному енергетичному рівню, називають стаціонарним. Випромінювання або поглинання енергії атомом дискретними порціями-квантами відбувається під час переходу його електронів з одного стаціонарного рівня на інший. Відповідно до принципу Паулі, в одній електронній системі не може бути двох електронів з однаковими характеристиками. Система поділена на зони. У кристалах металів верхня зона енергетичного стану валентного електрона незаповнена. Завдяки безпосередньому контакту зони основного (валентна зона) і збудженого (зона провідності) стану кристали здатні поглинати світлові промені видимого спектра з будь-якою енергією. У цьому разі електрони, які належать атомам поверхневих шарів із заповненої частини енергетичної зони, “переходять” у вільну частину. Збуджені електрони майже миттєво повертаються в основний стан, випромінюючи світлові промені (металевий блиск).

У кристалах з ковалентним типом зв’язку між валентною зоною та зоною провідності є заборонена зона, енергетичний потенціал (E_g) якої вимірюють в електрон-вольтах (eV; міжнародне позначення – eV). У таких кристалах може бути поглинання лише тих променів, енергія яких більша від ширини забороненої зони. Якщо ширина забороненої зони менша від енергії всіх променів, що утворюють видимий спектр, то відбудеться повне поглинання світлового пучка і кристал стане чорно-сірим або чорним (наприклад, галеніт з $E_g = 0,4$ eV). Аналогічну вузьку заборонену зону має пірит.

Кристали з широкою забороненою зоною, енергетичний потенціал якої більший від енергії світлових променів, не можуть поглинати ці промені, тому такі кристали безбарвні (наприклад, діамант з $E_g = 5,5$ eV).

Для низки мінералів забарвлення спричинене входженням у їхню структуру певних домішок – хромофорів. За забарвленням мінералу без точних досліджень неможливо з’ясувати, який хромофор спричинив це забарвлення. Різні хромофори можуть надавати одному мінералу однакового забарвлення, тоді як різне забарвлення може бути спричинене йонами одного й того ж елемента.

Це зумовлено валентністю елемента-хромофора та координаційним числом (координаційною позицією у структурі мінералу).

Розглянемо класичне ідіохроматичне забарвлення мінералів, спричинене йонами заліза і хрому.

Залізо – дуже важливий хромофор у мінералах, його роль особливо посилюється в разі широкого ізоморфного заміщення багатьох елементів, особливо алюмінію та магнію. Відмінність у спектроскопічних особливостях іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , нескінченні варіанти їхнього кількісного та структурного поєднання зумовлюють різноманіття забарвлення залізистих мінералів.

Двовалентне залізо в структурі мінералів утворює різні координаційні поліедри – октаедричні, тетраедричні та кубічні комплекси. Максимум пропускання для октаедричних комплексів (мінерали групи олівіну, піроксени, амфіболи, слюди, хлорити, фосфати) розміщений у зеленій або жовто-зеленій ділянці спектра, унаслідок чого мінерали, які містять Fe^{2+} , забарвлені, головню, у зелені кольори різних відтінків та інтенсивності.

У мінералах, які містять тетраедричні (сфалерит, ставроліт) і кубічні (гранати) комплекси Fe^{2+} , максимум пропускання зміщений у червону ділянку спектра, і забарвлення таких мінералів буре, бурувато-червоне, червоно-коричневе і навіть чорне.

Тривалентне залізо характерне, насамперед, для гіпергенних процесів і є головним хромофорним іоном мінералів зони окиснення рудних родовищ (так званих залізних шапок) і зони звітрювання. З іонами Fe^{3+} дослідники впевнено пов'язують червоне, буре і коричневе забарвлення оксидів та гідроксидів заліза, а також переважної більшості фосфатів, арсенатів і сульфатів. Водночас досить часто можна спостерігати характерні зелені кольори мінералів тривалентного заліза – епідоту, везувіану, демантоїду, зелених шпінелей (ганіт, плеонаст) та ін. Тетраедричні комплекси Fe^{3+} наявні у жовтому фериортоклазі та коричнево-червоному тетраферифлогодіті. В октаедричній координації йони Fe^{3+} спричиняють зелене забарвлення гранату (демантиду) і жовто-зелене епідоту.

Хром у природі наявний у різних ступенях окиснення – Cr^{3+} , Cr^{5+} і Cr^{6+} . У природних мінералах хром є головню у тривалентному стані й міститься у структурі як видоутворювальний елемент (ескалоїт, уваровіт, стихтит) або, найчастіше, є поширеною ізомор-

фною домішкою. Мінералам з іонами Cr^{3+} притаманна різноманітна гама кольорів: червоний (рубін, піроп), бузково-рожевий (шпінель), зелений (олександрит, епідот, фуксит, турмалін, хромдіоксид), блакитний (хромгалуазит, кіаніт). Іонні комплекси Cr^{5+} спричиняють забарвлення мінералів серії “свинцевого апатиту” – піроморфіту, міметезиту, ванадиніту (блідо-, яскраво-жовті, густозелені, оранжеві, яскраво-червоні кольори).

Кристали природного діаманту часто містять як домішку незначну кількість атомів азоту, які всередині забороненої зони створюють “донорний”, тобто заповнений домішковий рівень. Це призводить до поглинання кристалом невеликої частини видимого спектра. З домішковими атомами азоту пов’язаний жовтий колір деяких кристалів діаманту. Спрощено це явище можна пояснити так: у жовтих діамантах атом азоту (з п’ятьма зовнішніми електронами) заміщує атом вуглецю (з чотирма зовнішніми електронами), привносячи додатковий електрон, який створює заряд на донорному енергетичному рівні і, відповідно, зумовлює поглинання світла забороненою зоною. Колір рідкісних синіх діамантів дослідники пов’язують з домішкою бору; атоми цього елемента (з трьома зовнішніми електронами) заміщують атоми вуглецю (з чотирма зовнішніми електронами) з утворенням електронної дірки, яка змінює акцепторний рівень енергії і, відповідно, модифікує заборонену зону.

Фактичною основою оптико-спектроскопічних досліджень у мінералогії є оптичні спектри поглинання (відбивання) мінералів, які виражають характер взаємодії кристалічної структури мінералу загалом та ОАЦ, зокрема, з випромінюванням оптичного діапазону електромагнітного спектра (180–2 500 нм). Саме в цьому інтервалі довжини хвилі розміщені головні смуги поглинання більшості виявлених у мінералах оптично активних центрів.

Отримання оптичних спектрів поглинання мінералів полягає в реєстрації послаблення інтенсивності зовнішнього монохроматичного випромінювання різних довжин хвиль, яке послідовно проходить через кристал. Послаблення зумовлене поглинанням у кристалі певних ділянок оптичного діапазону спектра і виражене появою смуг і ліній поглинання, які формують спектр поглинання мінералу.

Для знімання оптичних спектрів поглинання використовують двопробеневі спектрофотометри, які працюють у широкому спектральному діапазоні. Пучок світла від освітлювача потрапляє в монохроматор і розділяється дифракційною ґраткою в спектр. Отриманий монохроматичний пучок проходить через досліджуванний кристал, потрапляє на фотоелемент у приймально-підсилювальному блоці й передається на самописець, який записує спектральну криву.

Під час вимірювання оптичних спектрів поглинання використовують такі параметри, що характеризують інтенсивність поглинання світла кристалом: I_0 – інтенсивність потоку світла, що входить у кристал; I – інтенсивність потоку світла, що вийшов з кристала; $T = I/I_0$ – пропускання, %; $D = \lg I/I_0$ – оптична густина; $K = D/d$ – лінійний коефіцієнт екстинкції поглинання (d – товщина взірця, см або мм); λ – довжина хвилі монохроматичного світла, що проходить через кристал, нм; γ – частота (енергія) монохроматичного випромінювання, см^{-1} .

Об'єктами для дослідження оптичних спектрів поглинання можуть бути будь-які мінерали з шириною забороненої зони понад 1 мкм. Для мінералів з суттєво ковалентним, ковалентно-металевим і металевим типами хімічного зв'язку оптико-спектроскопічні дослідження зводяться до вивчення спектрів дзеркального відбиття.

Для прозорих кристалів якісні спектри поглинання отримують навіть із зерен розміром 0,2–0,3 мм у шліфах або спеціально виготовлених препаратах. Для непрозорих або напівпрозорих мінералів (нефрит, польові шпати, халцедон, яшма та ін.) спектри оптичного поглинання отримують методом дифузного відбиття від поверхні зламу або полірованої поверхні взірця.

Оптичні спектри рекомендують вимірювати за допомогою поляризованих мікроскопів, на предметних столиках яких можна монтувати достатньо великі препарати, плоско-поліровані пластинки або петрографічні шліфи.

Зазначимо, що одне з найважливіших завдань прикладної мінералогії – це об'єктивне вимірювання і чіткий математичний опис мінералу. Це необхідно для виявлення і використання типоморфних особливостей забарвлення та плеохроїзму природних криста-

лів. Колір будь-якої речовини як фізична властивість виявляється завдяки здатності людського ока розрізняти якісний і кількісний склад електромагнітного випромінювання у видимому діапазоні частот за певних умов спостереження.

Досвід засвідчує, що суб'єктивізм візуальної оцінки кольору мінералу не дає змоги використовувати її результати для різного роду кореляційних зіставлень, висновків про особливості складу, природи забарвлення і, тим більше, для генетичних побудов.

Нині найточнішими, позбавленими елементів суб'єктивізму є системи, за основу яких узято принцип змішаності кольорів. У цих системах будь-який колір можна відтворити різними комбінаціями інших кольорів, причому таких комбінацій може бути безліч.

У 1931 р. Міжнародна освітлювальна комісія (МОК) затвердила першу триколірну систему RGB, для якої за одиничні кольори вибрано монохроматичні випромінювання з такою довжиною хвилі: R (з англ. *red* – червоне) – 700,0 нм, G (зелене) – 546,1, B (синє) – 435,8 нм. Будь який колір F у цій системі можна отримати як суміш кольорів R, G і B, узятих, відповідно, у кількостях \bar{r} , \bar{g} , \bar{b} :

$$F = \bar{r}R + \bar{g}G + \bar{b}B.$$

Значення \bar{r} , \bar{g} , \bar{b} відображають, у якій кількості потрібно змішувати випромінювання, щоб отримати колориметричну рівність зі світлом, яке аналізують. Їх називають координатами кольору. Ці координати повністю характеризують колір випромінювання за яскравістю та колірністю.

Найдосконаліша і найзручніша в практичному використанні міжнародна колориметрична система XYZ (МОК, 1931), у якій основні кольори R, G і B замінені на умовні X, Y та Z. Їх експериментально підібрано так, щоб задовольняти певні умови, а саме:

- 1) жоден спектральний і жоден наявний колір не повинен мати від'ємних координат;
 - 2) яскравість визначена тільки значенням Y; X і Z за яскравістю дорівнює нулю;
 - 3) для білого світла всі координати повинні бути однаковими.
- Будь-який колір F у системі XYZ можна виразити таким рівнянням:

$$F = \bar{x}X + \bar{y}Y + \bar{z}Z,$$

де \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} – одиничні кольори X, Y, Z. Вони є координатами кольору.

Для стандартизації умов освітлення МОК прийняла (1931) стандартні джерела освітлення А ($T = 2\,854\text{ K}$), В ($T = 4\,800\text{ K}$) і С ($T = 6\,500\text{ K}$), які відтворюють умови денного (джерела В і С) і вечірнього (джерело А) освітлення.

Отже, колір мінералу можна обчислити як результат спектрального поглинання монохроматичних випромінювань одного зі стандартних джерел освітлення.

Для графічного зображення колірності використовують кольоровий трикутник (рис. 14), розміщений у прямокутних координатах x та y . Дугоподібна лінія S – це лінія колірності найнасиченіших спектральних випромінювань (монохроматичних) з коефіцієнтами колірності x та y , обчислених експериментально. Лінія P , яка з'єднує кінці лінії спектральних кольорів, відображає розміщення точок колірності максимально насичених пурпурових тонів.

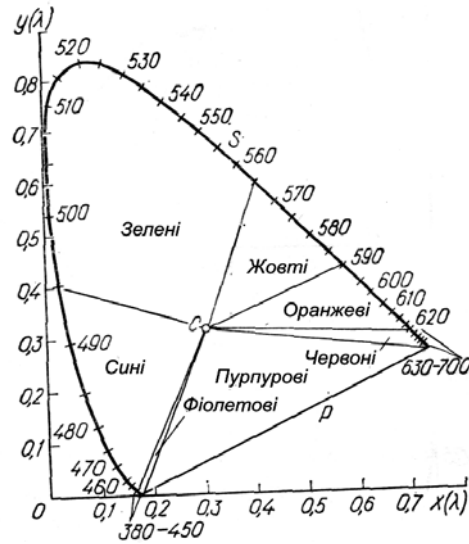


Рис. 14. Кольоровий графік системи XYZ положення спектральних і пурпурових кольорів.

Ефективність кількісного оцінювання спектроскопічних особливостей мінералів з'ясовують на підставі значення їхніх колориметричних параметрів: λ_k – довжина хвилі основного колірному тону; p_c – чистота (насиченість) основного колірному тону. За допомогою цих параметрів можна якісно і кількісно схарактеризувати забарвлення будь-якого взірця мінералу.

На рис. 15 показано спосіб переходу від коефіцієнтів колірності x та y до λ_k і p_c . Значення λ_k для спектральних кольорів визначене точкою перетину їхньої кривої S з прямою лінією $C\lambda_k$, яка проходить через точку колірності досліджуваного взірця A (x, y). Точка C у цьому випадку відповідає білому кольору стандартного джерела освітлення C , який має $x = 0,31006$ і $y = 0,31616$.

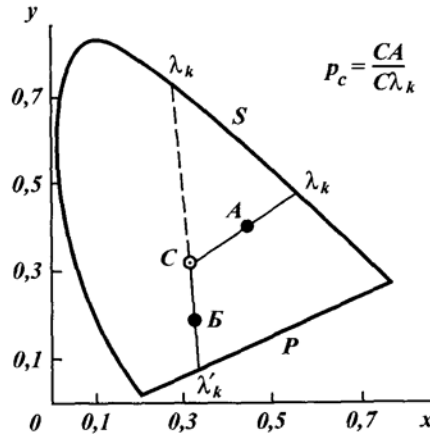


Рис. 15. Спосіб переходу від коефіцієнтів колірності x і y до λ_k і p_c у кольоровому трикутнику системи XYZ.

Чистоту (насиченість) основного колірному тону (p_c) обчислюють зі співвідношення відрізків $CA/C\lambda_k$, чисельно вона характеризує ту кількість основного колірному тону, яку необхідно додати до ахроматичного кольору, щоб отримати колір A (B), який має коефіцієнти колірності x та y .

Важливою перевагою системи XYZ є те, що вихідними даними, які використовують для обчислення колориметричних параметрів, слугують експериментально визначені значення – спектри

оптичного пропускання (для прозорих взірців) або відбивання (для непрозорих), що унеможлиблює суб'єктивізм у разі оцінювання кольору. Точність описування кольору (колориметричних параметрів) залежить лише від точності й ступеня стандартизації умов вимірювання.

Зазначимо, що використання стандартної кольорової діаграми (кольорового трикутника в координатах $x-y$) для ілюстрації масових колориметричних вимірювань мінералів пов'язане з деякими труднощами, зокрема, з її малою наочністю в червоній ділянці спектра, унаслідок чого точки колірності взірців, які потрапляють у червоний діапазон ($\lambda_k = 627-700$ нм), можуть перекриватися. Цих недоліків позбавлена система λ_k-p_c . Якщо в координатах $x-y$ положення точок колірності взірців відображає частку умовних кольорів X , Y і Z у їхньому кольорі, то в системі λ_k-p_c координати (довжина хвилі та чистота основного колірному тону) відповідають характеру забарвлення, що його безпосередньо сприймає око людини. Крім того, зміна основного колірному тону та його насиченості може бути пов'язана зі змінами в спектрах оптичного поглинання. Перейти до системи λ_k-p_c можна за допомогою стандартної кольорової діаграми; табличні дані для її побудови містяться в довіднику з колориметрії.

З урахуванням того, що спектри оптичного пропускання і поглинання є інформативними щодо структурно-хімічних особливостей мінералів, їхні колориметричні параметри можна застосувати для вирішення багатьох геологічних завдань. Однією з фундаментальних проблем мінералогії тривалий час було забарвлення мінеральних сполук, оскільки це дуже важлива діагностична і типоморфна ознака мінералу. Знання природи забарвлення мінералів, особливо тих, які мають широку кольорову гаму (флюорит, турмалін, берил, піроксени, амфіболи, слюди, гранати, апатит, сфалерит), є основою первинної інформації про геологічний об'єкт за польових умов.

Важливе значення забарвлення під час типоморфного аналізу зумовлене такими його особливостями (їх можна трактувати як ознаки типоморфності цієї фізичної властивості):

- забарвлення є об'єктивним відображенням структурно-хімічних особливостей мінералів, які, відповідно, відображають специфіку умов мінералоутворення;

- забарвлення мінералів у багатьох випадках зумовлене мікродо-мішками і мікродефектами, тому воно є найчутливішим індикатором умов мінералоутворення;
- забарвлення одного й того ж мінералу, який сформувався у природі під час різних процесів, може змінюватися залежно від фізико-хімічних параметрів цих процесів.

Зрозуміло, що широке використання забарвлення мінералів у типоморфному аналізі повинно ґрунтуватися, насамперед, на точному знанні фізичної природи забарвлення для кожного конкретного мінералу та всіх його забарвлених різновидів. Як окремі центри забарвлення, так і їхні якісні й кількісні комбінації, які відтворюють специфічні поєднання фізико-хімічних параметрів мінералоутворювального середовища, відображають типоморфне й індикаторне значення забарвлення мінералу.

Проілюструємо це на прикладах.

Відомо, що гранати з кімберлітів мають достатньо складний склад: поряд із піроповим, альмандиновим, grosularовим компонентами у різних кількісних співвідношеннях фіксують кнорингітовий, уваровітовий, андрадитовий, Ті-андрадитовий і спесартиновий компоненти. Відповідно, як головні у гранатах можуть бути такі хромофорні центри: Cr_6^{3+} , Fe_6^{3+} , Fe_4^{3+} , Ti_6^{2+} , Mn_8^{2+} , Fe_8^{2+} - Ti_6^{4+} та ін. Під час спектроскопічних і колориметричних досліджень гранатів із глибинних ксенолітів у кімберлітах виділено 14 типів забарвлення (або типів оптичних спектрів поглинання), які розрізняються за набором хромофорних центрів. Гранатам глибинних мінеральних асоціацій властиве певне поєднання і відносна концентрація хромофорних центрів, що відображають специфіку фізико-хімічних параметрів процесу утворення кожної такої асоціації. Характер еволюції забарвлення від парагенезису до парагенезису (який розглядають на рівні хромофорних центрів, що зумовлюють забарвлення) дає змогу оцінювати просторово-часовий зв'язок різних гранатовмісних асоціацій у процесі формування речовини верхньої мантії.

З'ясовано, що для діамантоносних ультраосновних парагенезисів (гарцбургітів і дунітів) індикаторною ознакою є майже повна відсутність у гранатах комплексів Fe_4^{3+} за високої концентрації

центрів Cr_6^{3+} . Індикаторна ознака гранатів кіанітових діамантоносних еклогітів – висока концентрація складних центрів $\text{Fe}_8^{2+}-\text{Ti}_6^{4+}$.

Відсутність центрів Fe_4^{3+} у гранатах і утворення центрів Ti_6^{4+} добре узгоджені з високими PT -параметрами формування діамантоносних парагенезисів, за яких і залізо, і титан намагаються зайняти висококоординовані позиції.

Отже, інструментально виміряне й об'єктивно виражене за допомогою колориметричних параметрів забарвлення гранатів можна трактувати як надійну і стійку типоморфну ознаку мінералу з глибинних мінеральних парагенезисів.

Ще один приклад. Відомо, що берил належить до тих мінералів, які характеризують завершальні фази пегматитового процесу, різні типи пегматитів, а також грейzenових і гідротермальних родовищ. Виявлено, що як геліодорове, так і аквамаринове забарвлення можуть мати різну природу, тобто зумовлені різними навіть у межах одного кольорового різновиду хромофорними центрами. Відповідно, не можна стверджувати, що ці типи забарвлення є індикаторами певних умов утворення берилу. Такими генетичними індикаторами (одиничними типоморфними ознаками) є певні хромофорні центри кожного типу забарвлення – Fe_4^{3+} , Fe_6^{3+} , Fe_6^{2+} , $\text{Fe}_4^{2+}-\text{Fe}_6^{3+}$, $\text{Fe}_6^{2+}-\text{Fe}_6^{3+}$, $\text{Fe}_6^{2+}-\text{Fe}_6^{3+}$.

Для геліодору із грейzenових родовищ типоморфним є тетраедричний комплекс Fe_4^{3+} . У геліодорі, який утворився на стадії натрієвого метасоматозу, натрій заважає входженню в структуру тетраедричних комплексів, унаслідок чого таким кристалам притаманні інші центри забарвлення – октаедричні комплекси Fe_6^{3+} .

У голубувато-зеленому берилі з камерних пегматитів типоморфним є хромофорний центр Fe_6^{2+} , а в блакитному та синьому берилі з Казахстану й Сибіру – пара $\text{Fe}_6^{2+}-\text{Fe}_6^{3+}$.

Стосовно сапфіру йдеться про різні кількісні комбінації центрів Fe^{3+} , $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}-\text{e}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$, менше – Cr^{3+} , які визначають різноманіття відтінків природних кристалів сапфіру. Наприклад, зеленкувато-синій австралійський сапфір, який відшукують у вигляді крапель у базальтових лавах глибинного походження, має різко підвищену концентрацію пари $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$. У густосиньому сапфірі з лужних пегматитів центрів $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ та відпові-

дним їм смуг в оптичному спектрі поглинання зовсім нема, і сапфір забарвлений винятково центрами $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$. Сапфір із Бірми, сформований під час десиліфікації збагачених глиноземом магматичних порід, забарвлений комбінацією центрів $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ та $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$. Спектрам поглинання сапфіру Шрі-Ланки притаманна низька інтенсивність або цілковита відсутність смуг поглинання пари $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Методы минералогических исследований : [Справочник] / [под ред. А. И. Гинзбурга]. – М., 1985.
2. Мацюк С. С. Оптическая спектроскопия минералов верхней мантии / С. С. Мацюк, Н. Н. Зинчук. – М., 2001.
3. Мацюк С. С. Оптические спектры и окраска мантийных минералов в кимберлитах / С. С. Мацюк, А. Н. Платонов, В. М. Хоменко. – Киев, 1985.
4. Платонов А. Н. Природа окраски минералов / А. Н. Платонов. – Киев, 1976.

Тема 14. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МІНЕРАЛІВ

Люмінесценцією називають випромінювання (у видимій ділянці спектра) тілом світіння, яке не пов'язане з його нагріванням, або випромінювання тілом фотонів, яке є надлишковим щодо температурного світіння. Люмінесценція охоплює всі види так званого холодного світіння незалежно від природи збудження.

Відповідно до природи збудження виділяють такі типи люмінесценції:

фотолюмінесценція (ФЛ): збудник – світлові фотони, звичайно в УФ-ділянці спектра;

рентгенолюмінесценція (РЛ): збудник – рентгенівські промені;

катодолюмінесценція (КЛ): збудник – пучок електронів;

іонолюмінесценція: збудник – іони в електричному полі;

термолюмінесценція (ТЛ) – зумовлена нагріванням твердих тіл, які законсервували енергію в електронних і діркових пастках унаслідок впливу іонізуючого випромінювання;

триболомінесценція – світіння, яке виникає у випадку деформації тіл (від удару або тертя);

хемілюмінесценція: збудник – хімічна реакція, різновид – біоломінесценція, коли збудником є реакція біоорганічних сполук у живих організмах;

електролюмінесценція: збудник – електричне поле в газовому розряді або конденсованому середовищі.

У мінералогічних дослідженнях найчастіше використовують ФЛ, РЛ, КЛ і ТЛ.

Залежно від тривалості світіння люмінесценцію умовно поділяють на *флуоресценцію* (світіння практично припиняється після зняття збудження) і *фосфоресценцію* (тривале світіння).

Тверді речовини, що люмінесціюють у порошку, називають *люмінофорами*, монокристалічні (інколи полікристалічні) – *кристаллофорами*, органічні та біоорганічні сполуки – *флуорофорами*.

Для того, щоб кристал почав люмінесціювати, необхідна достатня концентрація центрів люмінесценції (центрів світіння) у його ґратці, якими звичайно є дефекти структури. *Центром люмінесценції* (або *центром світіння*) називають точковий дефект структури твердого тіла – атом (часто домішковий), іон, молекулу, радикал, вакансію, що захопила електрон або дірку, – який створює локальні електронні рівні у валентній (забороненій) зоні енергій, причому електронний перехід між першим збудженим і головним рівнями є в оптичному діапазоні енергії – приблизно від 7 до 1 еВ. Це відповідає довжині хвилі від початку невакуумного ультрафіолету (близько 180 нм) до початку інфрачервоної ділянки (близько 1 200 нм). Хімічний елемент, на основі якого в кристалічній ґратці виникає центр люмінесценції, називають *люміногеном*.

Стисло розглянемо фізичну сутність люмінесценції.

У кристалі всі атоми ґратки взаємодіють один з одним, унаслідок чого енергетичні рівні валентних електронів розщеплюються на підрівні, які розміщені дуже близько й утворюють фактично одну зону, яку називають *валентною*. Відповідно, вільні рівні, які розміщені вище, утворюють зону *провідності*. У випадку діелектриків і напівпровідників валентна зона і зона провідності розділені смугою забороненого стану, або *забороненою зоною*. Звичайно всі мінерали, що люмінесціюють, мають широку заборонену зону.

Люмінесціювати можуть тільки діелектрики (з шириною забороненої зони $E_g = 4-10$ eV) та напівпровідники ($E_g = 1,5-4,0$ eV), мінерали без металевого блиску й напівпрозорі, не можуть – метали та інтерметалеві сполуки ($E_g = 0-1,5$ eV). Здатні до люмінесценції мінерали повинні містити не більше 1 % іонів-гасників (Fe^{2+} , Cu^{2+} та ін.) або центрів забарвлення (наприклад, радіаційних), які поглинають фотони люмінесценції.

Коли кванти енергії падають на поверхню тіла, яке здатне виявляти, наприклад, фотолюмінесценцію, то це означає, що деякі окремі атоми тіла поглинають невеликі порції енергії і набувають деякої потенційної енергії. Ці атоми переходять з нормального у збуджений стан, за якого атом може випромінювати. Після випромінювання атоми знову стають нормальними доти, доки знову не поглинатимуть відповідні порції енергії.

Незалежно від виду люмінесценції, її механізм можна уявити у вигляді такого процесу (рис. 16). На тіло падає фотон з енергією $h\nu$, що його поглинає атом, іон або молекула речовини. Унаслідок цього електрони атома переходять з головного (не збудженого) енергетичного рівня 1 (валентна зона) на збуджений рівень 2 (зона провідності). Надалі відбувається розсіювання збуджувальної енергії: збуджені частинки речовини втрачають частину енергії і переходять на проміжний енергетичний рівень 3. Остання стадія механізму люмінесценції – перехід збудженої частинки на головний енергетичний рівень 1 – супроводжується випромінюванням кванта світла. Подібні переходи називають *випромінювальними*. Отже, явище люмінесценції полягає у випромінювальному переході електрона, іона, молекули в кристалі зі збудженого стану в стан з меншою енергією (головний). Наведений механізм відповідає *флуоресценції*.

На рис. 17 показано схему процесу *фосфоресценції*. Таке світіння мінералів зумовлене великою кількістю електронних переходів і наявністю центрів, які відіграють роль пасток (центрів захоплення). Як і у випадку флуоресценції, фотони з енергією $h\nu$, які падають на люмінофор, збуджують атоми люміногена. Частина енергії фотона витрачається на перехід електрона в зону провідності (перехід 1). Цей електрон стає фотоелектроном і блукає по кристалу. Його може захопити пастка П, рівень якої лежить біля зони

провідності (перехід 2). У такому стані він не може рекомбінувати з іоном люміногена і звільнитися без витрати певної енергії, яку здатен отримати з різних джерел. Поглинаючи, наприклад, ІЧ-промені або енергію теплових рухів сусідніх атомів, електрон знову може перейти в зону провідності (перехід 3). Тепер електрон здатен знову бути захопленим пасткою або рекомбінувати з люміногеном (перехід 4), випромінюючи фотон. Цей процес чітко відповідає закону Стокса: довжина хвилі, випромінюваної тілом, дорівнює або більша від довжини хвилі світла, що падає на нього.

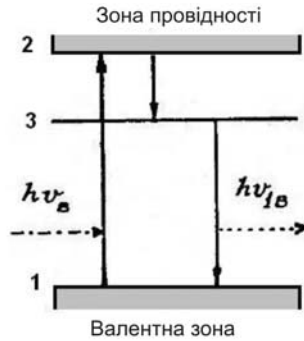


Рис. 16. Принципова схема квантових переходів у разі флуоресценції.



Рис. 17. Принципова схема квантових переходів у разі фосфоресценції.

За характером кінетичного механізму розрізняють декілька типів люмінесценції.

Резонансну люмінесценцію фіксують у тому випадку, коли збуджений атом повертається в головний стан і випромінює фотон тієї енергії, що й поглинутий. Випромінювання відбувається з безпосередньо досягнутого завдяки збудженню енергетичного рівня. Така люмінесценція характерна для парів металів, проте не для кристалічних тіл, оскільки їхні атоми перебувають у зв'язаному стані, з легкістю передають один одному енергію у вигляді теплових коливань, через що частина збудженої енергії розсіюється і енергія фотона, що випромінює, стає меншою від енергії поглинутого.

Спонтанна люмінесценція охоплює безвипромінювальні переходи з вищих збуджених станів (їх може бути декілька) на про-

міжний енергетичний рівень, з якого відбувається випромінювання. Цей вид люмінесценції найбільше притаманний мінералам. Процес передавання енергії відбувається всередині або безпосередньо біля центрів світіння, тому люмінесценцію такого типу ще називають *внутрішньоцентровою*. Її мають іони рідкісних земель, Cr^{3+} , S_2^- , O_2^- та ін.

Метастабільна (вимушена) люмінесценція відрізняється тим, що випромінювання відбувається відразу з декількох енергетичних рівнів. Електрони, які перейшли після збудження і розсіювання енергії на випромінювальний рівень з меншою енергією (його називають метастабільним), можуть повертатися в головний стан, випромінюючи квант світла, або, поглинаючи додаткову енергію, переходити на рівень з більшою енергією і вже з нього, випромінюючи, повертатися в головний стан. Така люмінесценція є сумою декількох процесів, які відрізняються за тривалістю загасання; їхня інтенсивність залежить від температури. Метастабільна люмінесценція властива халцедону, опалу, карбонатам та іншим мінералам.

Рекомбінаційна люмінесценція пов'язана з іонізацією атомів кристалічної ґратки, унаслідок чого утворюються незалежні рухомі носії заряду (електрони й дірки), які спричиняють електропровідність, а також електронні та діркові центри захоплення, що відіграють роль пасток для них. Виникають так звані електронно-діркові центри (ЕДЦ), які утворюють дискретні енергетичні рівні в проміжках між енергетичними зонами кристала: валентною і провідності. У разі рекомбінації електронів або дірок на центрах люмінесценції випромінює світло, спектральний склад якого залежить від природи люміногена (домішковий іон, вакансія тощо). У разі тривалого часу життя центрів захоплення випромінювання може відбуватися не відразу, а через збудження центрів, наприклад, під час нагрівання; на цьому ґрунтується метод термолюмінесценції.

Геолого-генетичні чинники, які визначають люмінесцентні властивості мінералів

У природі особливо сильно виявляється зв'язок індивідуальних люмінесцентних властивостей твердих сполук зі складом металів, які є в їхній формулі (зазвичай, це Si, Al, Ca, Fe – найпоши-

реніші в земній корі метали). Перші три можуть легко зазнавати заміщення такими металевими люміногенами, як Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , TR^{2+} і TR^{3+} . Конкретні варіанти реалізації тих чи інших кристалохімічних властивостей мінералів, зумовлені входженням у їхню кристалічну ґратку металевих люміногенів певного складу і валентності, пов'язані з геолого-генетичними особливостями мінералоутворення. Це положення є в основі люмінесцентно-спектрального аналізу мінералів.

Люміногени – як домішкові, так і видоутворювальні, – здатні відображати певні умови мінералоутворення. Найзагальніші генетичні зв'язки між концентруванням у мінералах елементів-люміногенів (з урахуванням форми їхнього входження) та умовами мінералоутворення виявляють під час аналізу головних причин відмінностей люмінесцентних властивостей мінералів, які належать різним шарам земної кори (рис. 18).

Глибинні породи (деривати мантії та базальтового шару).

Для кальцієвих беззалізистих мінералів найбільше характерні “фіолетово-голубі” люміногени – Eu^{2+} і Ce^{3+} . Їх виявлено в апатиті з кімберлітів, піроксенітів, карбонатитів і лужних порід, у флюориті з карбонатитів та лужних порід, у лейкофані з лужних порід, у да-толїті з гідротермально-метасоматичних утворень, генетично пов'язаних з базальтоїдами.

Люмінесценція Eu^{2+} відображає порівняно низькі значення Eh середовища, що пов'язано з низькою фугітивністю кисню в магматичних і гідротермально-метасоматичних дериватах глибинних порід. Цьому середовищу відповідають і деякі неметалеві люміногени – сірка й азот, які утворюють центри ФЛ S_2^- у мінералах групи содаліту з лужних порід та азотні центри в природному діаманті. Наявність Eu^{2+} позитивно корелює зі складом газової фази, яка в глибинних породах і пов'язаних з ними родовищах має відновний характер з домінуванням H_2 , CH_4 , CO .

Безпосереднім геохімічним індикатором зв'язку з мантійними породами є червоний люміноген Cr^{3+} , який заміщує Al^{3+} або Mg^{2+} у корунді, шпінелі, діопсиді.

Роль Mn^{2+} , найпоширенішого в природі люміногена, значно послаблена в мінералах мантійних дериватів, незважаючи на підвищений кларк мангану в цих породах. Ідеться про те, що в біль-

шості мінералів-люмінофорів Mn^{2+} заміщує Ca^{2+} і Mg^{2+} , порівняно з якими він є менш основним катіоном. За умов підвищеної лужності багатьох мантійних дериватів (ультраосновні лужні породи, карбонатити, нефелінові сієніти і сієніт-пегматити) активність Mn^{2+} знижується в разі входження в мінерали кальцію і магнію; він входить переважно в мінерали двовалентного заліза, інколи цинку, який має більш кислотні властивості, а також утворює рідкісні власні манганові мінерали. Винятком є яскрава люмінесценція Mn^{2+} в кальциті, що зумовлено досконалим ізоморфізмом системи $CaCO_3-MnCO_3$.

Гранітний шар. У мінералах-люмінофорах з геологічних об'єктів, генетично пов'язаних з гранітоїдами, домінує люміноген Mn^{2+} , що суперечить зменшенню кларка мангану в породах гранітного шару. Підвищення активності Mn^{2+} у разі заміщення в мінералах Ca^{2+} і Mg^{2+} зумовлене зростанням кислотності середовища мінералоутворення. Посилення люмінесценції Mn^{2+} на місці Al^{3+} у деяких мінералах (сподумен, Лі-мусковіт, монтебразит-амблігоніт, лужний берил, родицит), навпаки, відображає локальне підвищення лужності середовища за інших однакових умов. Те саме відображає Mn^{2+} у разі заміщення Zn^{2+} (гентгельвін, ганіт, клейофан).

Роль Eu^{2+} менша; європей у мінералах міститься, головню, у формі Eu^{3+} (слабкий люміноген). Ця особливість відображає тенденцію до збільшення Eh середовища на ранніх стадіях формування гранітоїдів. Це ж підтвержене появою люміногена Fe^{3+} – індикатора окисного середовища, особливо характерного для високотемпературних, практично беззалізистих мінералів – санідину, мікрокліну, амазоніту, альбіту, берилу, турмаліну (ельбаїту). Домінування форм Fe^{3+} і Eu^{3+} в мінералах гранітоїдів і генетично пов'язаних з ними пегматитів, грейзенів, скарнів корелює з окисненим складом газової фази, де переважає CO_2 .

Початкова висока фугітивність кисню у високотемпературних дериватах гранітної магми надалі змінюється відновним середовищем, пов'язаним з середньо- та низькотемпературним гідротермальним процесом. Про це свідчить поява ФЛ Eu^{2+} у флюориті, пізньому апатиті, мілариті, баритоцелестині, стронціаніті та інших мінералах.

Гіпергенно-осадовий	
Cr^{6+} Крокоїт	U^{6+} Мінерали уранілу (40 видів), халцедон, опал, алофан
V^{5+} Ванадиніт, карнатит, туюмуніт	
Mo^{6+} Повеліт	Ag^{+} Галіт
Гранітний	
Mn^{2+} 'аксий' на місці Ca^{2+} Альбіт, апатит, флюорит, кальцит, доломіт, тремоліт, воластоніт, скаполіт та ін.	Mn^{2+} 'аксий' на місці Mg^{2+} Антофіліт, брусит, флогопіт, флюобарит, ашарит, нейборит
Fe^{3+} Польові шпати, Лі-слюди, кварц, берил, лейкофан, евкриптит та ін.	W^{6+} Mo^{6+} Шееліт
Cr^{3+} Ti^{4+} Топаз, сподумен, циркон	Pb^{2+} Амазоніт, кальцит, данбурит
	Tl^{+} Полуцит, слюди, калішпати
Базальтовий	
Eu^{2+} Апатит, флюорит, датоліт (?)	Mn^{2+} Апатит, кальцит, основний плагіоклаз, апофіліт
Глибинні породи	
Eu^{2+} Флюорит, апатит, лейкофан, арктит	Cr^{3+} Корунд, шпінель, діопсид, сма-рагд, хризоберил
$\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}}$ Флюорит, апатит, лейкофан, пірохлор, шортит та ін.	Ti^{3+} , Ti^{4+} Баделейт, циркон, епістоліт та ін. Ті- та Zr-силікати

Рис. 18. Розподіл люміногенів

чохол		
TR ³⁺	Ангідрит, улєксит, шортит	Органічні речовини, вода в сорбованій формі
Mn ²⁺	Кальцит, арагоніт, смітсоніт, галургіт	Галіт, халцедон, кальцит, барит, мінерали глин та ін. (не менше 100 мінералів)
шар		
Mn ²⁺ “нейтра- льний” власний	Родоніт, родохрозит, трипліт, гельвін, танталіт, джимбоїт, севєргиніт, карфоліт	Mn ²⁺ “основ- ний” на місці Zn ²⁺ , Al ³⁺ _{VI}
TR ³⁺	Апатит, флюорит, ангідрит, шеєліт, циркон, датоліт та ін.	Eu ²⁺
Yb ²⁺	Флюорит, данбурит, датоліт	S ₂ ⁻
		Вілеміт, гентгельвін; сподумен, амблігоніт, Li-мусковіт, лужний берил, родицит
		Флюорит, апатит, олігоклаз, целестин, барит, данбурит, датоліт, ангідрит
		Скаполіт
шар		
Fe ³⁺	Основний плагіоклаз	S ₂ ⁻
		Гаюїн, нозеан
похідні мантиї		
Mn ²⁺ “кислий” “нейт- ральний” “основ- ний”	Кальцит, форстерит, Mn-пектоліт, Mn-тинаксит, серандит, сидоренкіт Нордит, сфалерит, ганіт, полілітїоніт	S ₂ ⁻
		N
		Содаліт, тугтупіт, канк- риніт, дельхайєліт
		Діамант

у мінералах різних геосфер.

Накопичення РЗЕ в гранітних пегматитах і метасоматитах відображають геохімічні індикатори – люміногени Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} та інші у цирконі, апатиті, шееліті, флюориті.

Поверхневий шар земної кори. У мінералах домінують іоні-люміногени вищої валентності: U^{6+} (близько 40 мінералів), Cr^{6+} , V^{5+} , Mo^{6+} у відповідних мінералах зони окиснення, вони відображають різке зростання Eh середовища. Зрідка фіксують люміногени TR^{3+} (в осадовому ангідриті та улекситі). У багатьох мінералах осадових порід наявна ФЛ сорбованих молекул органічної речовини, води, зрідка – уранілу (у халцедоні, опалі, алофані).

Отже, люмінесцентно-спектральний метод має низку важливих індикаторів, які дають змогу незалежно оцінювати (на порівняльному, якісному рівні) такі параметри мінералоутворювальних процесів: особливості хімізму середовища, кислотність–лужність, окисно-відновний потенціал. Саме ці геохімічні та фізико-хімічні характеристики геологічних систем визначають, які конкретні люмінесцентні властивості реалізувалися в процесі мінералоутворення з усього набору властивостей, що можливий кристалохімічно для кожного заданого мінералу-люмінофора.

Найконтрастнішими є люмінесцентні індикатори Eh: іон Eu^{2+} – індикатор зниження Eh, більше характерний для глибинних порід; Fe^{3+} – індикатор підвищення Eh, більше притаманний гранітоїдному магматизму. Найконтрастнішим індикатором кислотності–лужності є люміноген Mn^{2+} – індикатор підвищення кислотності в мінералах, у яких реалізоване заміщення $Mn^{2+}-Ca^{2+}$; Mg^{2+} – індикатор підвищення лужності в мінералах, де наявне заміщення $Mg^{2+}-Zn^{2+}$, Al^{3+} .

Система люмінесцентних геохімічних аномалій у літосфері. У переважній частині літосфери виділяють люмінесцентні (головно фотолюмінесцентні) геохімічні аномалії (ЛГА). Це жили, метасоматичні тіла, зони окиснення рудних тіл, розсипища, а також зони концентрації вуглеводнів.

Для того, щоб мінерал виявив люмінесцентні властивості, необхідне поєднання трьох умов. Дві умови геохімічні: 1) концентрація елементів-люміногенів у мінералі повинна бути досить високою (звичайно понад 0,01 %); 2) вміст елементів, які гасять люмінесценцію (передусім заліза), повинен бути низьким (до 0,5–

1,0 %). Третя умова – кристалохімічна, вона потребує, щоб кристалічна структура мінералу допускала формування центрів люмінесценції тими чи іншими елементами основного складу або елементами-домішками (у цьому випадку вирішальний чинник – близькість іонних радіусів і зарядів заміщувального елемента й елемента, що його заміщує).

Процес концентрації елементів-люміногенів і поява люмінесцентних геохімічних аномалій на тлі магматичних, метаморфічних і осадових порід, що практично не люмінесціюють, зумовлений еволюцією властивостей флюїдів у літосфері й тісно пов'язаний з процесом рудоутворення.

На рис. 19 показано закономірну зміну елементів-люміногенів у напрямі мантия–кора–поверхня, що відображає загальну тенденцію одночасного підвищення активності кисню та кислотності флюїдів.

Для мантиї характерні “нейтральні” флюїди з відновними властивостями H_2 , N_2 , CH_4 , CO . Найбільш глибинним мантийним люміногеном є азот. Наявність численних типів азотних центрів, які зумовлюють різні кольори ФЛ діаманту з кімберлітів, свідчить про його кристалізацію з газової фази в процесі мантийного флюїдного діспізму. Аномальну яскравість жовтої ФЛ циркону з кімберлітів, яка спричинена високим вмістом радіаційних дефектів, пояснюють концентрацією радону в кімберлітоутворювальному флюїді.

У гідротермально-метасоматичних проявах, генетично пов'язаних з корою, різко зростає роль HCl , HF , CO_2 та інших кислотоутворювальних сполук. У корі провідними елементами-люміногенами є Ce^{3+} , Eu^{2+} , Dy^{3+} , Mn^{2+} , W^{6+} , Mo^{6+} , які містяться в структурі беззалізистих мінералів. Фіксують масові виділення люмінесцентних мінералів – флюориту, кальциту, апатиту, плагіоклазів та інших, які формують ЛГА.

У зонах окиснення рудних родовищ, де домінують процеси гідролізу первинних мінералів, під час нейтралізації кислих сульфатних розчинів з'являється набір гіпергенних люмінесцентних мінералів. Водночас у вторинних сульфатах, карбонатах, фосфатах, ванадатах, молібдатах, хлоридах виникають центри ФЛ, утворені йонами найвищого ступеня окиснення: U^{6+} , V^{5+} , Mo^{6+} .

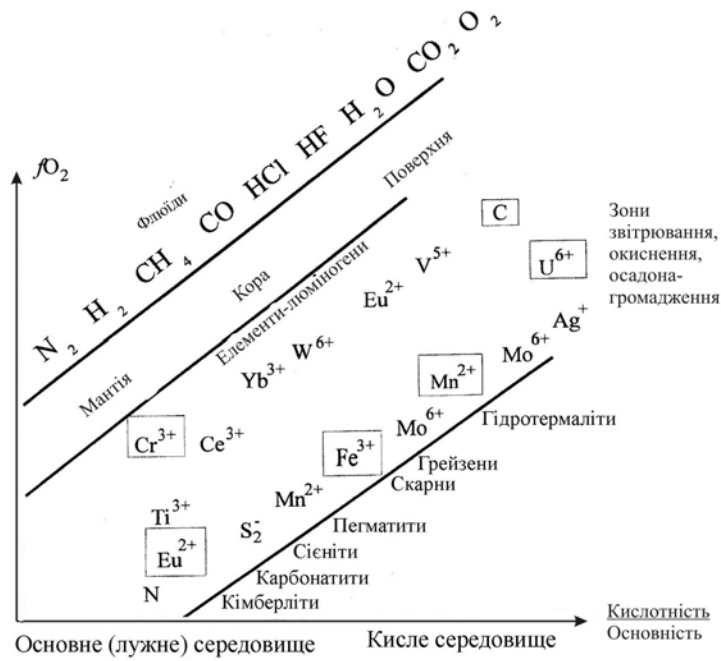


Рис. 19. Якісна тенденція зміни кислотності–основності (лужності) та окисно-відновного потенціалу середовища під час формування люмінесцентних аномалій. Обведені головні елементи-індикатори (С – вуглець у різних органічних люмінесцентних циклах).

Отже, можна виділити два головні типи ЛГА: глибинний і поверхневий. У межах глибинного типу розрізняють мантійний і коровий підтипи ЛГА, головно за *апатитом* (співвідношення інтенсивності смуг $(\text{Ce}^{3+} + \text{Eu}^{2+}) : (\text{Dy}^{3+} + \text{Mn}^{2+})$ у спектрах ФЛ) і *плагіоклазами* (поява ФЛ Eu^{2+} і Cr^{3+}). У корах звітрювання підтипи ЛГА виділяють за спеціалізацією зон окиснення уранових, ванадієвих, молібденових, золото-срібних, цинково-свинцевих руд, у яких наявні відповідні елементи-люміногени.

Практичне використання люмінесценції мінералів

Під час люмінесцентного мінералогічного аналізу потрібно зважати як на його переваги, так і на обмеження. Переваги: 1) експресність – секунди або хвилини в разі візуальної діагностики, до 30 хв на один взірець у разі спектральної діагностики; 2) незначні наважки (від 1 до 20 мг) за довільної форми взірця (грудки, зерна, порошок); 3) неруйнівність мінералу; 4) наочність, яку можна порівняти за інформативністю з забарвленням мінералів. Головне обмеження методу – нехарактерна, блякла люмінесценція або її відсутність у багатьох мінералів.

За допомогою спектральних (спектри збуджування й випромінювання), кінетичних та енергетичних характеристик люмінесценції можна отримати дані про енергетичну структуру мінералу, дефекти його кристалічної ґратки, хімічну природу і структуру домішкових центрів, тип хімічного зв'язку.

Спектри збудження відображають залежність інтенсивності люмінесценції у визначеній смузі випромінювання $\lambda_{\text{вип}}$ від довжини хвилі $\lambda_{\text{зб}}$ збуджувального світла за його постійної інтенсивності. Вони допомагають діагностувати центри за відомими енергетичними параметрами, визначити тип люмінесценції (внутрішньоцентрова чи рекомбінаційна). За природою спектри збудження ФЛ аналогічні спектрам поглинання в спектрофотометрії.

Спектри випромінювання є головними спектрами, що їх отримують під час люмінесцентного дослідження мінералів. Вони характеризують розподіл люмінесценції речовини за довжиною хвилі й визначають колір люмінесценції. Для отримання точних енергетичних параметрів світіння знімають спектр випромінювання за чітко визначеної довжини хвилі збуджувального випромінювання.

Вирішення практичних завдань за допомогою люмінесценції ґрунтується на двох принципово різних можливостях: на аналізі наявності фази заданого мінералу та оцінці її кількості в геологічній пробі, а також на аналізі складу, форми перебування та порівняльних кількостей елементів-домішок у мінералі, які часто є індикаторами процесу мінералоутворення.

Виявлення і діагностика за характерною люмінесценцією мінералів, які важко визначити за іншими макроскопічними

властивостями. Об'єкти визначення – мінерали кольорових і рідкісних металів: близько 40 мінералів уранілу, деякі мінерали Li (сподумен, евкриптит, лепідоліт), Be (фенакіт, міларит, лейкофан, гердерит), В (данбурит, датоліт, кальциборит, ашарит, курчатовіт, боркарит та ін.), Zn (вілеміт, ганіт), Mn (беззалізисті різновиди родоніту, родохрозиту, трипліту, мангантанталіту), Zr (циркон, баделіт), Sn (каситерит, малайїт, норденшельдин), W і Мо (шееліт, повеліт, вульфеніт), мінерали нерудні й породоутворювальні: діамант, апатит, флюорит, кальцит, доломіт, воластоніт.

Напівкількісний люмінесцентний аналіз вмісту мінералу в руді. Звичайно вміст одного або декількох мінералів у збірці породи оцінюють візуально за площею ділянок, які люмінесціюють однаково в керні, грудках, зернах. Межа визначення в цьому випадку залежить від яскравості й контрастності люмінесценції досліджуваного мінералу і становить близько 1 абс. %; відтворення, зазвичай, – порядку 50 відн. % в інтервалі вмісту 1–100 абс. %.

Збагачення мінеральної сировини. У технології мінеральної сировини люмінесценцію почали застосовувати для вилучення й сортування діамантів, які практично завжди мають рентгенолюмінесценцію. Сучасний РЛ-сепаратор здатен вилучати до 99 % кристалів за продуктивності 9–20 т руди за годину.

Відомі також способи попередньої люмінесцентної сепарації шеелітових і флюоритових руд, які дають змогу за невеликих витрат вилучити значну частину “пустої” породи до того, як руда потрапить на глибоке гравітаційно-флотаційне збагачення. Під час збагачення контрастних шеелітових руд вихід у хвості “пустої” породи може досягати 50 % і більше за вмісту WO_3 у хвостах < 0,1 %. Розроблено також способи РЛ-сепарації комплексної руди рідкіснометалевих пегматитів з роздільним отриманням польовошпатового, танталового, сподуменового, петалітового та евкриптитового продуктів.

Типоморфний аналіз. Суттєво змінні люмінесцентні властивості мають лише ті мінерали, склад і структура яких сприяють входженню деякого набору домішкових катіонів-люміногенів у кількості близько 0,001–1,0 %. Вони відображають емпіричні зв'язки з такими чинниками мінералоутворення, як хімізм середовища, його кислотність, основність або лужність, а також окисно-

відновний потенціал. Згідно з наведеним, типоморфні властивості виявлені в таких мінералах:

1) мінерали кальцію: плагіоклази, апатит, флюорит, кальцит, шеєліт, датоліт, данбургіт, до структури яких можуть входити домішкові йони Mn^{2+} , TR^{3+} , інколи TR^{2+} ;

2) мінерали стронцію і барію: стронціаніт, целестин, баритоцелестин, барит, у структурі яких іони TR^{2+} можуть заміщувати Sr^{2+} і Ba^{2+} ;

3) мінерали з виокремлювальними йонами Al_{VI}^{3+} , що їх заміщують іони Mn^{2+} , а також з виокремлювальними йонами Al_{VI}^{3+} та Si^{4+} , що їх заміщують іони Fe^{3+} (низькозалізисті літєві слюди);

4) мінерали цирконію – циркон і бадделіт, у яких Zr^{4+} може бути заміщений іонами TR^{3+} і Ti^{4+} .

Фотолюмінесцентні властивості контрастніші, ніж рентгенолюмінесцентні, оскільки в процесі фотозбудження ефективніше беруть участь домішкові центри. Тому нижче розглянемо головні ФЛ-властивості мінералів.

Плагіоклази зрідка виявляють ФЛ-властивості, які можна спостерігати візуально. Це стосується переважно кислих і середніх плагіоклазів зі слюдистих пегматитів, які мають фіолетову ФЛ (домішка Eu^{2+}), що відображає порівняно низький Eh-потенціал середовища, характерний для цієї глибинної пегматитової формації. За спектрами РЛ розрізняють плагіоклази різних етапів пегматитоутворення: смуга Mn^{2+} характерна для плагіоклазів ранніх стадій, у плагіоклазах пізніх, більш лужних стадій вона слабшає.

Апатит має контрастні типоморфні люмінесцентні властивості завдяки, головне, домішковим іонам Ce^{3+} , Eu^{2+} , Mn^{2+} . Домінування фіолетової ФЛ від Ce^{3+} і Eu^{2+} в апатиті з ультрабазитів, карбонатитів, лужних і основних порід відображає генетичний зв'язок цього мінералу з лужними й основними магмами та інколи може засвідчити зв'язок з мантийним джерелом, яке мало підвищену основність і відновлювальне середовище. Переважання жовто-рожевої ФЛ домішок Mn^{2+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , які заміщують Ca^{2+} , характерне для апатиту, генетично пов'язаного з гранітоїдним магматизмом; у цьому разі мінералоутворення відбувалося за підвищеної кислотності та в більш окисному середовищі.

Флюорит має типоморфні ФЛ-властивості завдяки домішковим іонам Eu^{2+} , Yb^{2+} , менше – Sm^{2+} . Жовто-зелена ФЛ, зумовлена домінуванням Yb^{2+} над Eu^{2+} , характерна для флюориту, генетично пов'язаного з кислими магмами. Для післямагматичного процесу фіксують поступове зменшення співвідношення $I_{\text{Yb}}/I_{\text{Eu}}$ від високого ($\text{Yb}^{2+} > \text{Eu}^{2+}$) до низькотемпературних ($\text{Yb}^{2+} < \text{Eu}^{2+}$) генерацій флюориту. Це слугує простим і надійним індикатором відносної зміни кислотності–лужності середовища кристалізації мінералу.

Кальцит виявляє типоморфні люмінесцентні властивості завдяки домінуванню домішкових іонів Mn^{2+} . Вхідження Mn^{2+} у ґратку CaCO_3 приводить до того, що світіння цього іона фіксують у кальциті з порід будь-якого типу. Виділяють два типи спектра ФЛ залежно від вмісту Mn^{2+} в кальциті: з оранжево-червоним світінням (концентрація Mn понад 0,1 %) і з голубувато-білим, фіолетовим, зеленкувато-білим світінням (вміст Mn до 0,1 %). Найяскравіше світіння спостерігають у кальциті з поліметалевих родовищ (1–3 % Mn), у кальциті з карбонатитів воно слабше (10^{-1} % Mn).

Шееліт має типоморфні люмінесцентні (ФЛ і РЛ) властивості завдяки домішковим іонам TR^{3+} . Смуги TR^{3+} у середньому в декілька разів сильніші в спектрах шееліту з кварцово-жильних родовищ порівняно з вольфрамітовими рудами. Так само сильно виявлені TR^{3+} у шееліті золото-кварц-шеелітових жил.

Діамант виявляє характерну ФЛ завдяки домішковим іонам азоту, концентрація якого може досягати 0,5 %. Цей іон створює у структурі мінералу різноманітні азотно-вакансійні комплекси, які й спричиняють ФЛ. Синьо-блакитне світіння зумовлене центром N3 (модель центра – три атоми азоту в асоціації з вакансією вуглецю). За зелене світіння відповідають центри N3, H4, S3, за жовте – центр S1, за жовто-зелене – центр S2, за оранжеве – центр “578”, за червоне – центри “638” і GR1 (рис. 20). Для запам'ятовування інформації про ФЛ природних діамантів зручна така послідовність п'яти головних центрів світіння. Центри GR1 (червоний), “638” (червоний), N3 (зелений), N3 (блакитний), H4 (зелений) складені з однієї вакансії вуглецю плюс, відповідно, нуль, один, два, три, чотири атоми азоту, які заміщують вуглець.

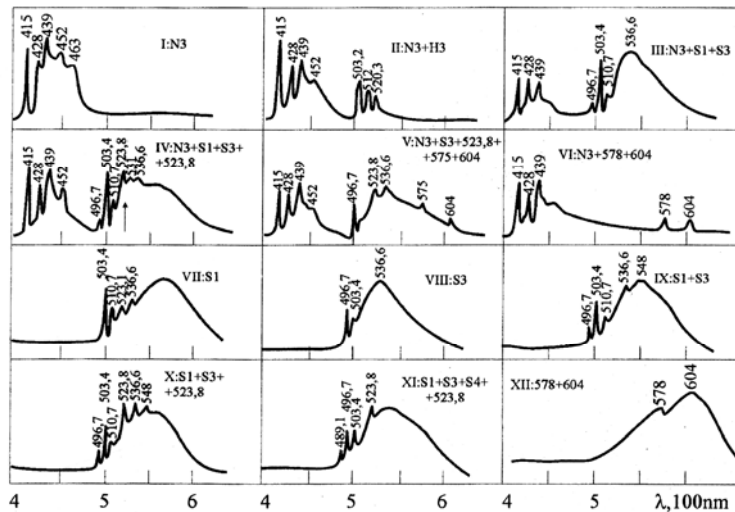


Рис. 20. Приклад систематизації спектрів ФЛ діаманту за центрами світіння, кімберліти родовища ім. Ломоносова (Архангельська обл., Росія).

Термолюмінесценція

Термолюмінесценція (ТЛ) за природою належить до рекомбінаційної люмінесценції. Під час дії на мінерали йонізуючого опромінення електрони та дірки можуть зазнавати захоплення різноманітними пастками, що їх створюють дефекти (електронно-діркові центри (ЕДЦ)) кристалічної ґратки. Під час нагрівання взірця з центрів захоплення відбувається вивільнення цих електронів та дірок; вони відразу рекомбінують на центрах люмінесценції. Чим більше ЕДЦ міститься в структурі мінералу, тим яскравіше світіння. У разі нагрівання кристала зі сталою швидкістю в момент досягнення деякої температури T_m руйнується переважна частина центрів певного типу, що призводить до спалаху інтенсивності світіння. Природа центрів ТЛ визначає спектральний склад випромінювання: спектр ТЛ подібний до спектрів випромінювання фото- і рентгенолюмінесценції та може збігатися з ними.

Типовими мінералами, що термолюмінесціюють, є ангідрит, апатит, кальцит, доломіт, кварц, польові шпати, сфалерит, флюорит, циркон, фельдшпатоїди.

Під час дослідження ТЛ знімають криві термовисвічування (КТВ), які відображають залежність інтенсивності світіння від температури. Температура максимумів на КТВ пов'язана з кінетичними параметрами ЕДЦ (енергетичною глибиною та ймовірністю термічного руйнування центра захоплення), і за КТВ оцінюють їхню природу. Від швидкості нагрівання взірця залежить положення максимумів на КТВ та інтенсивність ТЛ. Тому кінетичні параметри ЕДЦ часто визначають у разі знімання декількох КТВ однієї проби з різною швидкістю нагрівання. У загальному випадку інтегральна інтенсивність КТВ характеризує сумарну кількість різноманітних електронно-діркових дефектів у структурі мінералу, відповідно, – і дозу опромінення, яку він накопичив за період існування або з моменту останнього прогрівання. Інтенсивність КТВ залежить від виду, концентрації і розміщення в навколишньому середовищі джерел випромінювання – природних радіоактивних елементів. Радіаційна історія мінералу може дати геохімічну інформацію про процеси мінералоутворення, а також дані про вік гірських порід. Інтенсивність окремих піків характеризує концентрацію в мінералі відповідних центрів захоплення.

За спектрами ТЛ визначають склад центрів світіння. Спектри ТЛ знімають або в точках досягнення кривою ТВ максимумів, або впродовж усього знімання, отримуючи тривимірні діаграми типу температура–довжина хвилі–інтенсивність світла. Після знімання ТЛ центри в структурі мінералу руйнуються, він втрачає світіння і часто забарвлення; досить часто їх можна відновити опромінюванням, що використовують для моделювання природних процесів ЕДЦ у мінералі.

Особливістю апаратури для ТЛ-аналізу є наявність блока нагрівання, який одночасно слугує камерою для проби. У випадку оглядового знімання використовують швидкість нагрівання 2–10 °C/с, у разі детального знімання – 0,1–2,0 °C/с. Знімають КТВ за температури від кімнатної до 300–500 °C. Часто камеру нагрівання заповнюють азотом або іншим інертним газом, щоб попередити дифузію кисню повітря в ґратку мінералу, що призводить до утворення нових ЕДЦ і зміни параметрів ТЛ за температури понад 150–200 °C. Розмір фракції вибирають у діапазоні 0,10–0,25 або 0,25–0,50 мм.

Застосування термолюмінесценції в геології. Термолюмінесцентні властивості мінералів широко використовують у практиці геологічних робіт.

Визначення віку порід ґрунтується на здатності природних мінералів запасати і зберігати світлосуму під дією природного іонізуючого випромінювання. Наприклад, виявлено, що за кварцом можна датувати осадові відклади з абсолютним віком 150–100 тис. років.

Розчленування і кореляція геологічних утворень. Застосування ТЛ ґрунтується на тому, що відклади, які містять однакові мінеральні асоціації і мають подібну геологічну історію, повинні мати однакові характеристики ТЛ (форма, кількість та інтенсивність піків).

Використання ТЛ під час розшуку та оцінювання родовищ ґрунтується на тому, що ТЛ порід і мінералів змінюється під впливом певних процесів модифікації порід, які супроводжують рудну мінералізацію. Ці зміни спричинені теплом мінеральних розчинів, які зумовлюють появу навколо родовищ термічних ореолів. Приклад: використання ТЛ під час розшуково-оцінних робіт на свинцево-цинкових родовищах Мексики і США.

Використання ТЛ для визначення температури мінералоутворення ґрунтується на тому, що в гірських породах накопичення і зберігання світлосуми значно залежить від температури навколишнього середовища. Відомі праці з вивчення цим методом процесів контактового метаморфізму.

Визначення хімізму середовища кристалізації мінералу. Показовим прикладом є флюорит, ТЛ якого зумовлена великою кількістю власних і домішкових центрів (люміногенами світіння є TR^{3+} і Mn^{2+}). З підвищенням лужності гідротермальних розчинів і зниженням температури їхньої кристалізації у складі флюориту різко зменшується концентрація Mn^{2+} , а у флюориті з низькотемпературних гідротермальних родовищ Mn^{2+} практично нема. За таких умов щораз більше впливає Ce^{4+} , який утворює різні донорно-акцепторні пари: $Y^{2+}-Ce^{4+}$, $Dy^{2+}-Ce^{4+}$, $Sm^{2+}-Ce^{4+}$. Загальне зниження інтегральної інтенсивності світіння флюориту в разі ТЛ фіксують під час переходу від ранніх генерацій мінералу до пізніх, зі зростанням лужності розчинів. Це пов'язано зі зміною складу головних

центрів світіння, які в ранніх генераціях флюориту представлені Mn^{2+} (зелена ділянка спектра), а в пізніх – Ce^{4+} (ультрафіолетова ділянка).

Техніка люмінесцентних вимірювань. Для дослідження ФЛ найчастіше використовують такі джерела збудження: стаціонарний освітлювач ОИ-18 з ртутно-кварцовою лампою ДРК-120 (СВД-120А) зі світлофільтрами УФС-2, УФС-5 або УФС-1; ртутно-кварцова лампа ДРТ-375 або дейтерієва лампа ЛД(Д) – для знімання спектрів ФЛ і спектрів збудження ФЛ. Джерелами збудження РЛ звичайно слугують портативні рентгенівські апарати від установок УРС-55, УРС-10 (трубка БСВ-2). Можна використовувати будь-які неперервні або імпульсні (з частотою понад 10 імпульсів/с) рентгенівські джерела з потужністю такого ж порядку (близько 1 кВт).

Кріостати. Для спостереження люмінесценції за низької температури взірці мінералів поміщають у прозорі кварцові посудини Дюара (ємністю близько 100 мл), які наповнюють рідким азотом. Конструкція такої посудини дає змогу швидко охолоджувати взірець, повертати його будь-яким боком, спостерігати світіння візуально і швидко замінювати взірець.

Монохроматори. Найбільш пристосованими до знімання спектрів люмінесценції є спектрометри СДЛ-1 і СДЛ-3. Часто використовують також ґраткові монохроматори: МДР-2, МДР-3, МДР-4, МДР-12, МДР-23.

Фотодатчиками слугують фотоелектронні помножувачі. Під час люмінесцентних вимірювань використовують ФЕП-106 (для ділянки 180–800 нм), ФЕП-39 (180–600), ФЕП-79 (300–800), ФЕП-62 (600–1 200 нм). ФЕП живляться від блоків постійної напруги до 2–3 кВ (ВС-22, Б5-24А). Сигнал ФЕП підсилюють за допомогою електронетричного підсилювача (У5-7, У-5-9) і подають або на самописець, або на комп'ютер.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Методы минералогических исследований : [Справочник] / [под ред. А. И. Гинзбурга]. – М., 1985.
2. Горобец Б. С. Спектры люминесценции минералов (методические рекомендации) / Б. С. Горобец. – М., 1981.

3. Горобец Б. С. Спектры люминесценции минералов : [Справочник] / Б. С. Горобец, А. А. Рогожин. – М., 2001.
4. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А. С. Марфунин. – М., 1975.
5. Современные методы исследования минералов, горных пород и руд / [под ред. А. В. Гавриленко]. – СПб., 1997.
6. Таращан А. Н. Люминесценция минералов / А. Н. Таращан. – Киев, 1978.

Тема 15. ІНШІ ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МІНЕРАЛІВ

Індуктивно-зв'язана плазма в мас-спектроскопії (ICP MS)

Мас-спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою – це різновид мас-спектроскопії, який відрізняється високою чутливістю і здатністю визначати низку металів та неметалів у концентраціях, які не перевищують 10^{-10} %. Практично метод можна використувати для визначення всіх елементів, крім аргону.

Метод ґрунтується на використанні індуктивно-зв'язаної плазми як джерела йонів та мас-спектрометра для їхнього розділення й детектування. Він також дає змогу стежити за ізотопним розподілом вибраного йона.

Обмеження методу ICP MS у тому, що це руйнівний метод; пробу, зазвичай, переводять у розчин, що вже звужує коло елементів, які визначають одночасно.

Сутність методу. Свої унікальні властивості метод ICP MS отримує, насамперед, завдяки джерелу збудження – індуктивно-зв'язаній плазмі. Плазма – це газ, у якому атоми перебувають в іонізованому стані. Потужність передається газам плазми внаслідок індукційного розігрівання (рис. 21).

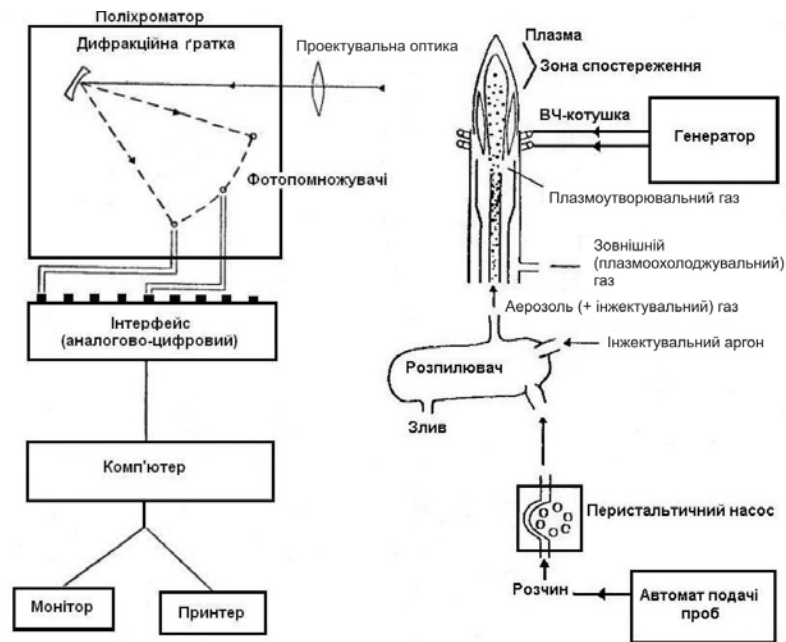


Рис. 21. Принципова схема багатоелементного аналізу ICP MS.

Газоподібний аргон надходить у плазмовий паличник, який розміщений усередині дво- або тривиткової індукційної котушки, по якій тече змінний струм високої частоти. Електропровідний іонізований газ відіграє роль вторинної обмотки трансформатора. Під час проходження потоку заряджених частинок (іонізованого газу) крізь котушку починається омичне розігрівання. Така взаємодія (або індуктивний зв'язок) магнітного поля, яке пульсує, з газом створює “полум'я” ICP MS. Початкову провідність газу під час його протікання крізь котушку зумовлює іскра Тесла, і вже завдяки індукційному розігріванню газу підтримується “горіння” плазми за температури 6 000–10 000 К.

Геометрія паличника така, що центральний потік аргону, який несе матеріал проби, видуває вертикальний канал у пласкій основі плазми. Матеріал, що збуджується, проходить по центральному каналу і розігрівається до температури близько 8 000 К, за якої досягають практично повної атомізації, високого ступеня збудження

атомів і часткової іонізація. Для отримання спектра використовують зону над плазмою, що яскраво світиться. Спеціальна, тороїдальна, форма плазмового пальника забезпечує унікальні спектроскопічні властивості ICP MS. Метод розігрівання в ICP MS дає змогу уникнути ефектів самопоглинання, які характерні для дугових і плазмових джерел.

Матеріал проби подається в плазму центральним газовим потоком. Найчастіше використовують систему, у якій розчинена проба частково перетворюється розпилювачем у дрібні краплі й у вигляді аерозолу вводиться в плазму. Матеріал для дослідження може бути і в газовій фазі, якщо можливо виділити відповідну летку сполуку.

У центральному каналі пальника частинки розпиленого взірця за високої температури випаровуються і розпадаються на атоми хімічних елементів, значна частина яких іонізується, унаслідок цього атоми втрачають найменш зв'язаний електрон і переходять у стан однорозрядного йона.

Розділення йонів відбувається за допомогою мас-аналізатора (мас-спектрометра). Іони розділяються на підставі співвідношення маси й заряду, і детектор отримує сигнал, пропорційний до концентрації частинок з певним співвідношенням. Концентрацію визначають калібруванням з використанням елементних стандартів.

Для аналізу методом ICP MS достатньо 1–10 мг матеріалу. Малі наважки проб в ICP MS – очевидна перевага методу, який дає змогу виконувати багато практичних завдань (зокрема, у разі аналізування малих кількостей мінералів, виділених із великих проб).

На відміну від атомно-абсорбційної спектроскопії, якою визначають одночасно тільки один елемент, методом ICP MS можна визначати всі елементи одночасно, що дає змогу значно пришвидшити процес вимірювання.

За допомогою ICP MS неважко отримати концентрації десяти елементів, які в разі силікатного аналізу відображають в оксидній формі (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5). Чутливість їхнього визначення, за винятком K_2O і P_2O_5 , така, що за необхідності можна визначити вміст $< 0,01\%$. Хоча чутливість визначення К і Р невисока, її цілком достатньо для рівнів їхнього вмісту в більшості гірських порід. Багато елементів, які є в

дуже малих концентраціях (Li, Sr, Ba, Se, V, La, Y, Zr, Nb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn), вимірюють методом ІСР без будь-яких утруднень. Берилій виділяють за вмістом до 1 мкг/г, а деякі інші елементи (Mo, Au, Cd і Hg), – якщо їхній вміст вищий від рівня “фонової” концентрації. Рідкісноземельні елементи можна визначати за вмісту < 1 мкг/г, якщо використовувати методи попереднього концентрування.

Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервона спектроскопія (ІЧС) – метод вивчення речовини (рідкої, твердої, газоподібної) за її спектром поглинання або відбивання в ІЧ-діапазоні випромінювання ($\lambda = 0,7\text{--}1\ 000\ \mu\text{м}$). Ділянку $> 5\ 000\ \text{см}^{-1}$ називають ближньою інфрачервоною, $5\ 000\text{--}200$ – середньою, $< 200\ \text{см}^{-1}$ – дальньою. Залежно від того, як вивчають спектр (після проходження крізь речовину чи після відбивання від її поверхні), ІЧС поділяють на ІЧС пропускання (абсорбцію) і відбивання.

В основі методу ІЧС є таке явище. У разі потрапляння на кристал електромагнітного випромінювання в ньому виникають поздовжні та поперечні пружні хвилі. Поздовжні хвилі зміщують атоми однієї кристалографічної площини вздовж напрямку поширення електромагнітних хвиль, а поперечні – у перпендикулярному напрямі.

Ці пружні хвилі поділяють на оптичні й акустичні. Для оптичних гілок (мод) зміщення різнорідних атомів однієї кристалографічної площини відбувається в протилежних напрямках, а для акустичних – в одному напрямі. Оскільки довжина хвилі ІЧ-випромінювання дуже мала порівняно з розміром елементарної комірки, то всі атоми рухаються у фазі.

Коливання молекулярного кристала або кристала зі складними йонами (SO_4 , CO_3 тощо) трактують як сукупність коливань окремих незалежних орієнтованих молекул (складних іонів). Відповідно, можна розрахувати коливання однієї молекули з урахуванням:

- 1) позиційної симетрії молекули;
- 2) кореляційного розщеплення частот.

Якщо кванти випромінювання в ІЧ-діапазоні мають енергії, які сумірні з енергіями, необхідними для коливних переходів у молекулах і складних іонах органічних та неорганічних сполук і мінералів, то відбувається резонансне поглинання енергії з утворенням смуг поглинання. Їх характеризують за довжиною хвилі та інтенсивністю. У методі ІЧС використовують зворотну величину довжини хвилі – хвильове число, яке виражає кількість хвиль в одному сантиметрі довжини хвильового ряду ($1/\lambda$). Хвильове число позначають буквою ν і вимірюють в обернених сантиметрах (см^{-1}).

Для дослідження в ІЧ-діапазоні використовують спектрометри або спектрофотометри. Прилад складений з джерела ІЧ-випромінювання, монохроматора, приймача випромінювання, підсилювача і записувального пристрою. Джерелами ІЧ-випромінювання з безперервним спектром є розжарені тверді тіла з температурою до $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$ і вище. Випромінювання таких джерел за відносним розподілом інтенсивності наближено відповідає закону Планка для випромінювання абсолютно чорного тіла. Інтенсивність його випромінювання спочатку досягає максимуму, а потім швидко зменшується в разі переходу в довгохвильову частину спектра. Такими джерелами випромінювання у спектрофотометрах слугують глобар (стрижень із карбіду кремнію–силіту) або штифт Нернста (стовпчик із рідкісноземельної кераміки). Як джерело випромінювання можна використовувати лазер з хвилями безперервно змінної довжини.

Як коліimatorні об'єктиви використовують сферичні або параболічні дзеркала. Дисперсійною системою у монохроматорах є або призми, або дифракційні ґратки. Для виготовлення призм, які прозорі для ІЧ-випромінювання, використовують монокристали галоїдних солей лужних і лужноземельних елементів. Скліні й кварцові призми застосовують у ближньому ІЧ-діапазоні ($4\ 000\text{--}3\ 400\ \text{см}^{-1}$). За допомогою призми з LiF можна виконувати вимірювання в широкій ділянці спектра ($10\ 000\text{--}1\ 700\ \text{см}^{-1}$). Призми, виготовлені з KCl і KBr, дають змогу працювати в ділянці до $400\ \text{см}^{-1}$.

В ІЧ-спектроскопії використовують, головню, термічні приймачі випромінювання. Поглинена приймачем радіація приводить

до підвищення його температури. Для вимірювання дуже малих змін температури використовують такі фізичні властивості речовини, як термоелектричний ефект і зміна електричного опору залежно від підвищення тиску газу під час нагрівання. На використанні цих явищ ґрунтується будова термопар, болометрів та оптично-акустичних приймачів випромінювання. Болометри – це зачернені металеві смужки. Потік випромінювання, який падає на смужку, нагріває її, що спричиняє зміну її опору. Показники приймача підсилюють за допомогою електронного підсилювача. Підсилений сигнал подається на самописець, який і фіксує результат. Спектр записують у таких координатах: вісь абсцис – довжини хвилі λ або хвильове число ν , вісь ординат – коефіцієнт пропускання.

Особливістю сучасних ІЧ-спектрофотометрів є застосування комп'ютерних технологій під час процесу отримання ІЧ-спектрів речовини. Всі системи приладу повністю контролює комп'ютер, що забезпечує високу точність, продуктивність, здатність до збереження інформації, тобто накопичення спектрів.

Залежно від типу ІЧ-спектрофотометра і завдань дослідження препаратом для отримання різних ІЧ-спектрів речовини слугують: 1) кристали (розміром понад 0,5 мм); 2) плоскопаралельні поліровані пластинки завтовшки 2,0–0,1 мм; 3) порошок, розмір зерен у якому – до 3–1 мкм. Препарат поміщають у високо- (до 1 000 °С) або низькотемпературну (за температури рідкого гелію) кювету, у якій можна створити тиск на речовину до десятків гектапаскалів. Порошок запресовують у таблетку з KBr або плівку з поліетиленом.

ІЧ-спектроскопію широко використовують під час мінералогічних досліджень.

Діагностику мінералів виконують порівнянням ІЧ-спектра досліджуваного зрізця з еталонним ІЧ-спектром, який наведений в атласі. Якщо досліджуваний зрізець є сумішшю декількох фаз, то кожен фазу ідентифікують за її характеристичними смугами поглинання, тобто тими, які не перекриваються з іншими фазами.

Визначення координаційних поліедрів структури. Нині на підставі вивчення великої кількості сполук виявлено взаємозв'язок положення смуг поглинання коливань катіон–кисень (або ОН, СІ, F) і координаційного числа. Це дає змогу вважати ІЧ-спектро-

метричний метод визначення координаційного числа найпрямішим та найекспреснішим. Характеристичність частот різних неорганічних іонів (наприклад, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$ та ін.) дає змогу визначати клас сполук, що необхідно для діагностування речовини та вивчення структурних особливостей нових або невивчених мінералів.

Кристалічність, недосконалість, упорядкованість структури мінералу. Оскільки ІЧ-спектр кристала можна уявити як сукупність коливань багатоатомної групи (ближній порядок) і коливань кристалографічних площин (дальній порядок), то, відповідно, в ідеальному кристалі є весь набір притаманних конкретному кристалу коливань. У недосконалому кристалі додатково з'являються коливання дефектів, а діапазон коливань часткового порядку розширений. У кристалі з упорядкованим розміщенням атомів розщеплені всі коливання і ближнього, і дальнього порядку завдяки зміні позиційної симетрії складного йона або симетрії кристала загалом.

Ізоморфізм, змішаношаруватість. Методом ІЧ-спектроскопії досліджують сполуки з природним вмістом ізотопів за умови, що ізотопний зсув частот коливань і концентрація ізотопу достатньо великі, наприклад, як у сполуках бору. Заміщення різновалентних атомів (гетеровалентний ізоморфізм) завжди приводить до порушення симетрії коливань кристала, оскільки в цьому разі компенсація зарядів завжди супроводжується: 1) утворенням вакансій (наприклад, у випадку $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$ у слюдах); 2) привнесенням додаткових атомів в іншу позицію ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$ у кварці); 3) одночасним заміщенням різновалентних атомів у різних структурних позиціях ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ в октаедрі та $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ у тетраедрі амезиту).

Дослідження дефектів структури мінералів. Знімання ІЧ-спектрів твердих розчинів дає хороший результат навіть за дуже малої концентрації одного з компонентів. У цьому випадку виникають локальні коливання дефектних центрів, частота яких є за межами частоти кристала. Крім того, поблизу таких домішкових або вакантних центрів групуються молекули води або водневі й гідроксильні йони. Будь-який природний кристал має об'ємні дефекти. Наявність деформованих поліедрів у структурі призводить до утворення порожнин різного розміру, у які проникають молеку-

ли H_2O і компенсвальні заряди OH^- , смуги яких добре виявляються в ІЧ-спектрі речовини. Наприклад, обсидіан накопичує в структурі воду, кількість якої пропорційна до часу його існування (геохронометр).

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (раманівська спектроскопія)

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КР-спектроскопія) – розділ оптичної спектроскопії, який вивчає взаємодію монохроматичного випромінювання з речовиною, що супроводжується зміною енергії розсіяного випромінювання порівняно з енергією збуджувального випромінювання. Друга назва КР-спектроскопії – раманівська спектроскопія – пов'язана з іменем одного з першовідкривачів цього явища – індійського вченого Ч. Рамана (1928).

КР-розсіювання зумовлене непружним зіткненням фотонів з молекулами (або йонами), унаслідок чого вони обмінюються енергією. За зміною енергії фотона судять про зміну енергії молекули, тобто про перехід її на новий енергетичний рівень.

Головні переваги методу КРС такі:

- можна аналізувати різні речовини: тверді частинки, рідини, інколи гази, а також біологічні субстанції;
- метод неруйнівний;
- не потрібно спеціальної пробопідготовки;
- нема контакту з досліджуваним взірцем;
- швидкодія (перші хвилини для більшості вимірювань);
- локальність;
- невелика маса препарату (від 10^{-9} г).

Метод дає змогу виконувати такі дослідження:

- 1) ідентифікувати тверді речовини, рідини, гази;
- 2) виконувати фазову діагностику включень у мінералах (тверді, газові, рідинні, газиво-рідинні);
- 3) оцінювати ступінь кристалічності речовини, її структурний стан;
- 4) вивчати явища ізоморфізму й поліморфізму в мінералах;
- 5) досліджувати політипію мінералів.

Препаратами для методу КРС можуть слугувати штучні взірці, шліфи, аншліфи, окремі зерна. Можна аналізувати як кристалічні, так і аморфні речовини, прозорі й непрозорі. Взірці можуть мати розмір від 1 мкм до 3 см.

Установки для отримання спектрів комбінаційного розсіювання світла достатньо прості. Звичайно вони складаються з таких головних блоків: джерело збудження (лазер), освітлювач, спектральний прилад (монохроматор), фотоприймач, система реєстрації. Зазначимо, що в перших установках для реєстрації спектрів КРС як джерело збудження використовували потужні ртутні лампи низького тиску. У спектрі ртуті в дуговому розряді є декілька сильних ліній у видимій та УФ-ділянках спектра. Кожна з них дає свою систему ліній комбінаційного розсіювання, які частково перекриваються. На таких установках спектри реєстрували фотографічним способом, експозиція тривала декілька годин.

Головні переваги лазерних джерел збудження порівняно з розрядними лампами – нема неперервного фону та випромінювання одиначної вузької інтенсивної лінії ($\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$). Нині для збудження спектрів КРС використовують лазери на йонізованому газі, а також твердотільні лазери. Ще одна перевага лазера – поляризованість вихідного випромінювання, що суттєво полегшує реєстрацію поляризованих спектрів КРС монокристалів та їхню інтерпретацію.

Згідно з квантово-механічними уявленнями, КРС відбувається з випромінюванням або поглинанням деякої енергії, що зумовлено переходами між коливально-обертальними рівнями системи (тут як система може бути молекула, іон, кристалічна комірка).

Загальний вигляд спектра КР показано на рис. 22: це набір ліній, симетрично розміщених від збуджувальної лінії у бік збільшення та зменшення частоти. Ділянку низькочастотних (щодо збуджувальної лінії) коливань називають *стоксовою*, а високочастотних – *антистоксовою*. Найчастіше для вивчення структури і фазових переходів достатньо зареєструвати й проаналізувати тільки стоксову ділянку. Головні параметри ліній КР такі: частота $\Delta\nu$, інтенсивність лінії I , ширина лінії δ (рис. 23).

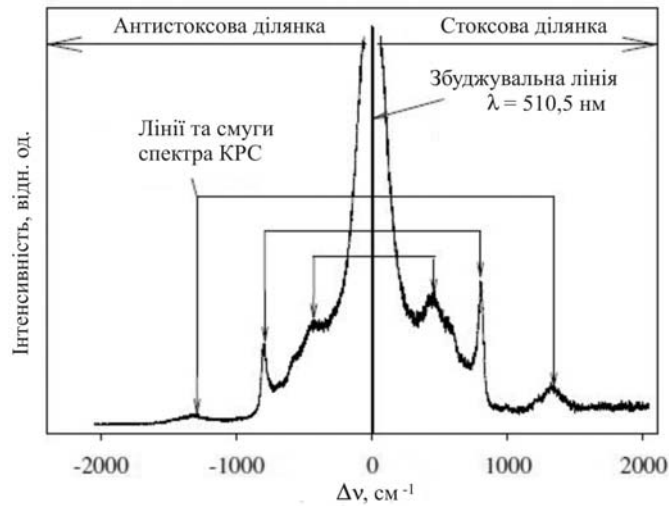


Рис. 22. Загальний вигляд спектра КРС оксиду бору за температури 1 400 К.

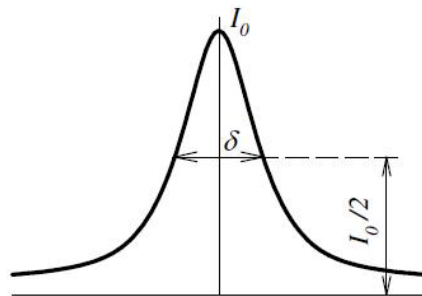


Рис. 23. Інтенсивність і ширина ліній комбінаційного розсіювання.

Багато складних оксидних кристалічних ґраток містить угруповання, де зв'язок між аніоноутворювальним атомом і киснем суттєво сильніший, ніж зв'язок між аніоном і катіоном. Прикладами таких угруповань є плоскі аніони $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{BO}_3]^{3-}$ та ін., тетраедричні аніони – $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ та ін. Такі молекули і йони в кристалі з погляду коливань є до певної міри незалежними один від іншого та від решти кристала. Це зумовлено тим,

що всередині таких атомних угруповань діють значно міцніші сили, ніж між ними.

Кожному коливному рухові у структурі кристала відповідає лінія в коливному спектрі КРС. Постає запитання: що відбудеться зі спектром у разі фазового переходу в речовині? Відомо, що фазові переходи пов'язані зі зміною структури матеріалу або навіть агрегатного стану. Відповідно, набір коливних рухів у різних структурах повинен бути різним. Отже, фазові переходи речовини супроводжуються зміною коливного спектра цієї речовини, зокрема, спектра КРС.

За виглядом спектра КРС безпосередньо під час експерименту можна фіксувати момент фазового переходу типу плавлення–кристалізація, визначити його температуру та переохолодження розплаву в разі зниження його температури. За допомогою спектрів КРС можна досліджувати фазові переходи в речовині в конденсованому стані (процес розкристалізації скла).

Відсутність так званого *дальнього порядку* в склі суттєво впливає на вигляд його спектра КРС. Це, головню, сукупність широких, розпливчастих контурів з нечітко вираженим максимумом. Під час термічної дії в склі можуть формуватися кристалічні фази, наявність яких знову ж таки зумовлена появою в спектрі КРС смуг, які відповідають коливанням ґратки кристалічних сполук, що утворилися.

Електронний парамагнітний резонанс

Під час мінералогічних досліджень як один із методів вивчення типоморфних властивостей мінералів на мікроскопічному рівні широко застосовують електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Його цінність у тому, що він дає змогу знаходити й досліджувати активні парамагнітні центри за дуже низької концентрації речовини (10^{-13} г/моль або 10^{10} парамагнітних центрів на взірєць), не руйнуючи і не змінюючи речовини, яку вивчають. Завдяки високій чутливості цим методом можна виконувати завдання, пов'язані з будовою мінералів, особливостями входження і розподілу в них парамагнітних домішок. Також за допомогою ЕПР можна швидко й надійно визначати валентний стан парамагнітних домішок і тип хімічного зв'язку, притаманний мінералу. ЕПР – єдиний

метод, який дає змогу визначати наявність і структуру радіаційних електронно-діркових центрів у мінералах різного генезису.

Електронний парамагнітний резонанс, відкритий 1944 р. Е. Завойським у Казані, належить до групи явищ, які вивчає розділ фізики “Радіоспектроскопія”. Він можливий лише тоді, коли в мінералі є атоми з неспареними електронами. У такому випадку фіксують переходи між спіновими підрівнями атомів, які виникають у разі накладання зовнішнього магнітного поля (радіочастотний діапазон спектра). Отримують спектри поглинання в діапазоні міліметрових–сантиметрових довжин хвилі.

Відомо, що в багатоелектронному атомі стан кожного електрона однозначно можна описати чотирма квантовими числами:

n – головне квантове число – визначає енергію електрона (1, 2, 3, 4 ... n);

l – орбітальне, або азимутальне квантове число (від 0 до ($n-1$));

m – магнітне квантове число, яке визначає орбітальний момент електрона ($2l+1$);

s – спінове* квантове число; воно означає, у якому з двох моментів обертається електрон ($-1/2$ та $+1/2$).

Умова резонансу – взаємодія магнітних моментів неспарених електронів мінералу з прикладеним магнітним полем, завдяки чому і можна фіксувати ЕПР.

У багатоелектронному атомі внаслідок електростатичної взаємодії виникає зв’язок між орбітальним моментом окремих електронів l , що призводить до утворення сумарного орбітального моменту L . Спінові моменти окремих електронів також взаємодіють і утворюють сумарний спіновий момент S .

Спін-орбітальна взаємодія – це взаємодія магнітних моментів, які виникають завдяки орбітальним і спіновим рухам електронів. Тому повний кутовий момент кількості руху атома складається з сумарних орбітального і спінового моментів атома:

$$I = L + S.$$

Отже, стан багатоелектронного атома можна описати трьома квантовими числами L , S , I , які визначають, відповідно, орбіталь-

*Спін – це внутрішній кутовий момент (з англ. *spin* – веретено).

ний, спіновий і повний кутовий моменти. Енергетичні стани, визначені квантовими числами L і S , називають *атомними термами*. Оскільки вектор сумарного орбітального моменту атома складається з векторів орбітальних моментів окремих атомів, то квантове число L визначене сумою окремих компонент m_l , а значення квантового числа S – сумою значень магнітного спінового числа m_s окремих атомів.

Унаслідок спін-орбітальної взаємодії атомний терм з певними значеннями L і S може розділитися на низку компонент *мультиплета*, який відповідає різним рівням енергії. Кількість таких компонент називають *мультиплетністю*; вона визначена кількістю можливих значень квантового числа.

За відсутності зовнішнього магнітного поля енергії спінових станів однакові. Взаємодія з магнітним полем призводить до того, що енергія одних станів збільшується, а інших – зменшується. Відстань між енергетичними рівнями (так зване *зеєманівське розщеплення*) збільшується прямо пропорційно до значення прикладеного поля. Якщо перпендикулярно до магнітного поля спрямувати радіочастотне поле (з частотою ν), то воно може спричинити переорієнтацію спіну внаслідок поглинання ним енергії радіочастотного поля, яке дорівнює значенню розщеплення:

$$h\nu = g\beta H,$$

де h – стала Планка; ν – частота; g – фактор спектроскопічного розщеплення; β – магнетон Бора; H – напруженість магнітного поля.

Отже, якщо помістити речовину, яка містить неспарені електрони, одночасно в магнітне і радіочастотне поле, а потім плавно змінювати радіочастотне або магнітне поле (ν або H), то можна створити резонансні умови.

Для спостереження явища ЕПР використовують спектрометри, у яких джерелом випромінювання є електронна лампа (клістрон). Вона працює в діапазоні надвисоких частот і дає монохроматичне випромінювання з довжиною хвилі в серійних приладах 3,2, 1,2 або 0,8 см. Досліджуваний взірець поміщають у резонатор, який міститься між смугами магніту. Для візуального аналізу спектра сигнал подають на осцилограф або самописець.

Спектри ЕПР можна спостерігати й аналізувати в усіх речовинах, які мають елементи з неспареними спінами. До них належать:

- 1) атоми з непарною кількістю електронів (наприклад, N і H);
- 2) іони з частково заповненими електронними оболонками (іони перехідних груп): $3d$ (група заліза – Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu); $4d$ (група паладію – Nb, Mo, Tc, Rr, Ru, Pd, Ag, Zr); $5d$ (група платини – Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au); $4f$ (група рідкісних земель – Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb); $5a$ (група актиноідів – Th, Po, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk);
- 3) молекули з непарною кількістю електронів (наприклад, NO);
- 4) вільні радикали (наприклад, CH_3);
- 5) електронно-діркові центри – електрони або дірки, локалізовані в дефектних позиціях кристалічної структури.

ЕПР – це аналітичний метод, який не руйнує речовини. Кількість речовини, необхідної для дослідження, залежить від концентрації в ній парамагнітних центрів та умов знімання. Конструкція спектрометрів дає змогу аналізувати взірці об'ємом до 1 см^3 . Звичайно не потрібно ніякої спеціальної обробки взірця та орієнтації його щодо кристалографічних осей; форма взірця теж може бути довільною.

Головні практичні завдання, які вирішують за допомогою ЕПР, такі:

- 1) отримання кількісної та всебічної кристалохімічної характеристики парамагнітних елементів-домішок у мінералах;
- 2) вивчення кількісних і якісних варіацій електронно-діркових центрів у мінералах, що відображає вплив на мінеральну речовину природних радіаційних і термічних полів, а також подальших фізико-хімічних процесів.

За допомогою ЕПР виконують так зване ЕПР-датування. Його основою є явище утворення в природних мінералах термостійких радіаційних електронно-діркових центрів, концентрація яких лінійно залежить від дози опромінення. Найвідомішим мінералом-дозиметром є кварц. Потенційними дозиметрами (з огляду на ная-

вність у них стійких радіаційних центрів) можуть бути апатит, циркон, польові шпати, целестин, ангідрид, гіпс, арагоніт, доломіт, кальцит, флюорит, галіт.

Також за допомогою ЕПР простежують міграцію радіоактивних елементів. Як трасери звичайно використовують природні мінерали-дозиметри. Наприклад, на підставі ЕПР-дозиметрії за SiO_3^{3-} -центром у кварці реконструювали вихідний вміст урану в породах, який зіставний з сучасною його концентрацією. Виявилося, що вихідний вміст урану в епігенетично змінених білярудних породах суттєво більший, ніж визначена сучасна концентрація, а давні рудні тіла займали більший об'єм. Епігенетичні процеси сприяли утворенню багатих рудних покладів, які локалізовані на межі зі зміненими породами.

Використання методу ЕПР дає змогу швидко й ефективно вирішувати питання щодо типоморфних елементів-домішок у жильних і рудних мінералах. Нині добре вивченими й інформативними є кварц, апатит, флюорит, шееліт, карбонати, польові шпати, берил, фенакіт, ангідрид та інші мінерали. Індикаторними елементами тут слугують Mg^{2+} (флюорит), Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Ge^{3+} (кварц) та ін. На прикладі кварц-золоторудних родовищ формації малих глибин визначено, що радіаційні центри для них є типоморфними. Спектри рудоносного кварцу відрізняються від спектрів кварцу раннього й пізнішого. Кварцу рудних стадій притаманна найвища інтенсивність радіаційних центрів.

Ядерний магнітний резонанс

Ядерний магнітний резонанс – це резонансне поглинання енергії радіочастотного поля під час зміни орієнтації магнітного моменту ядра. Цей метод подібний до методу ЕПР; однак магнітні моменти електронів і ядер відрізняються в 2 000 разів, тому в такому ж стані перебувають і частоти радіовипромінювання в зазначених методах, зокрема, в ЯМР – це 1–100 МГц.

Взаємодія магнітного ядра з зовнішнім магнітним полем призводить до розщеплення енергетичних рівнів на ядерні підрівні, переходи між якими спричиняють резонансне поглинання енергії, яке реєструють у вигляді одиначної лінії.

Джерелом випромінювання в ЯМР слугує генератор радіочастот 10–60 МГц (довжина хвиль – 30–50 м). Взірець у вигляді кристала або порошку поміщають між полюсами потужного магніту. Спектр реєструють або візуально, або за допомогою самописця.

У ЯМР-спектроскопії розрізняють два основні напрями: ЯМР високої роздільної здатності, призначений для дослідження рідин, та ЯМР широких ліній – для вивчення твердих тіл.

Крім ідентифікації ядер речовини, метод ЯМР дає змогу отримати дані про структурне положення атомів, їхню координацію, а також симетрію й силу кристалічних полів, які діють на атоми.

Коло об'єктів, які досліджують за допомогою методу ЯМР широких ліній, у геології обмежене мінералами, що містять протони у формі гідроксильних груп або молекул. Важливими є ЯМР-дослідження протонів у глинистих силікатах і слюдах.

Розглянемо, наприклад, цеоліти. Особлива поведінка “цеолітної” води і практичне використання цеолітів як молекулярних сит стало причиною ЯМР-досліджень і природних, і синтетичних цеолітів. На підставі протонного резонансу виділено два типи цеолітів. До першого належать натроліт, анальнім і томсоніт, які за кімнатної температури дають спектр, характерний для кристалогідратів з фіксованим розташуванням молекул води (це так звані несправжні цеоліти). До другого типу належить решта вивчених цеолітів, які у спектрі мають характерні вузькі лінії, що відповідають наявності рухомої води, подібної до адсорбованої або капілярної.

На відміну від інших спектроскопічних методів, за допомогою яких одержують дані головню про електронну будову кристалів, метод ЯМР належить до суто структурних. Зокрема, застосування ЯМР-спектроскопії під час мінералогічних досліджень допомогло визначити впорядкованість в амблігоніті $\text{LiAlPO}_4(\text{F}, \text{OH})$. За спектрами ЯМР виявлено взірці, упорядковані й неупорядковані щодо розподілу Li. Зміщення протона гідроксильної групи стабілізує положення літію в одному зі структурних положень, тоді як фтор сприяє неупорядкованому розподілу літію.

Новий напрям застосування ЯМР – визначення перспектив нафтоносності районів на розшуково-оцінній стадії методом так званих біологічних міток. Метод дає змогу отримати дані про

утворення й подальшу еволюцію нафти, вплив температури і глибини залягання на її склад.

Метод ЯМР широких ліній використовують також для визначення вмісту протонів, які асоціюють з розсіяною органічною речовиною в бітумах і вугіллі.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А. С. Марфунин. – М., 1975.
2. Методы минералогических исследований : [Справочник] / [под ред. А. И. Гинзбурга]. – М., 1985.
3. Современные методы исследования минералов, горных пород и руд / [под ред. А. В. Гавриленко]. – СПб., 1997.

ЗМІСТ

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МІНЕРАЛІВ	
Тема 6. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ	
Тема 7. РЕНТГЕНІВСЬКІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МІНЕРАЛІВ.....	
Тема 8. МОЖЛИВОСТІ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ В МІНЕРАЛОГІЇ.....	
Тема 9. РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКТОМЕТРІЯ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ.....	
Тема 10. ЕЛЕКТРОННО-ЗОНДОВИЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ МІКРОАНАЛІЗ.....	
Тема 11. РАСТРОВІ ЗОБРАЖЕННЯ ПІД ЧАС МІКРОЗОНДОВОГО АНАЛІЗУ. ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ...	
Тема 12. ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ.....	
Тема 13. ОПТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ	
Тема 14. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ	
Тема 15. ІНШІ ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МІНЕРАЛІВ.....	