

Стендовые доклады - «Геология, минералогия, география»

**ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ КАОЛИНИТА И СМЕКТИТА
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ГЛИНАХ С ПОМОЩЬЮ ИК-
СПЕКТРОСКОПИИ**

А. В. Сергеева¹

Работа посвящена экспрессному определению соотношения каолинита и смектита в гидротермальных глинах. В настоящее время для определения качественного и количественного состава глин широко применяется рентгеновская дифрактометрия (Chiraga S. J., 2001). Этот метод позволяет определить минеральный (фазовый) состав полиминеральных высокодисперсных образцов с высокой точностью, и, пожалуй, его единственным уязвимым местом является длительность анализа.

Комплексные исследования современных термальных полей (Южная Камчатка, Паужетско-Камбально-Кошелевский геотермальный район) включают изучение минерального состава глин (Рычагов, 2012). В ходе полевых исследований, при прохождении шурфов и скважин колонкового бурения, количество образцов, подлежащих исследованию, может быть велико. Для оптимизации работ по исследованию минерального состава, как качественного, так и количественного, рациональным представляется сочетание рентгеновской дифрактометрии и инфракрасной спектроскопии. На термальных полях Южной Камчатки распространены каолинит-смектитовые смеси, определение их состава требуется при построении литологических разрезов, при изучении пространственного распределения минералов и т.д. В этой связи для определения состава глин рациональным представляется использовать более экспрессный метод ИК-спектроскопии. Использование ИК-спектроскопии в варианте спектрофотометрии основано на зависимости $D(\nu) = \varepsilon \cdot l \cdot C$, где $D(\nu)$ - оптическая плотность при некотором выбранном значении ν , ε - коэффициент экстинкции, l - оптический путь, C - содержание фазы.

Для построения калибровочных кривых были приготовлены смеси каолинита и смектита из навесок, с массовой долей смектита от 0 до 100%. Для этого были использованы мономинеральные (по данным

¹ *Институт Вулканологии и Сейсмологии, Петропавловск-Камчатский,
valraf2009@yandex.ru*

рентгеновской дифрактометрии) образцы каолинита и смектита, полученные как образцы при проходке шурфа, из различных горизонтов разреза. Место исследования – Восточно-Паужетском термальном поле, расположенное в Паужетско-Камбально-Кошелевском геотермальном районе (Южная Камчатка).

Образцы были исследованы методами ИК-спектроскопии (спектрофотометр с преобразованием Фурье IR Affinity) и рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр XRD 7000). Запись спектров осуществлена в диапазоне волновых чисел $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} , число сканов 100. Образцы для исследования растирали с бромидом калия и прессовали в таблетки. Для приготовления таблеток брались навески KBr и каолинит-смектитовой смеси в массовом соотношении 50:1. Дифрактограммы образцов в воздушно-сухом состоянии и после насыщения глицерином были записаны в диапазоне углов $3 - 70 \text{ град. } 2\theta$, скорость сканирования составляла $0,5 \text{ град./мин}$, что эквивалентно выдержке в точке 6 с. Профилирование полос поглощения и разложение их на гауссовы составляющие было выполнено в программе OriginPro7.0.

На рис. 1 показаны инфракрасные спектры смесей. Сложность выбора индивидуальных полос, интенсивность которых пропорциональна содержанию фазы, заключается в их перекрывании для каолинита и смектита. Наиболее интенсивные из них присутствуют на спектрах обоих минералов: $470 (\delta(\text{Si-O-Si}))$, $530 (\delta(\text{Me}^{\text{VI}}\text{-O-Si}))$, $693 (\nu_4(\text{Si-O}))$, $915 (\delta(\text{Al-O(H)-Al}))$, $1010 (\nu_1(\text{Si-O}))$, 1034 , $1100 (\nu_3(\text{Si-O}))$ (Chukanov N. V. 2014; Madejova J. 2003). Различие есть в области около 840 и 3700 см^{-1} (рис. 2). Первая полоса обусловлена деформационными колебаниями водородносвязанного фрагмента $\delta(\text{Al-O(H)-Mg})$ в структуре монтмориллонита, а вторая – колебаниями OH-группы, не вовлеченной в систему водородной связи, в структуре каолинита (Chukanov N. V. 2014; Madejova J. 2003). Поэтому в этой области было выполнено профилирование спектров, с целью определения интенсивности нужных полос (рис. 3).

При профилировании участок спектра описывается суммой двух гауссиан, одна из которых носит компенсационный характер:

$$D(x) = D_0 + \sum_{n=1}^2 \left(\frac{A_n}{\sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2 \left[\frac{x-x_{c,n}}{\sigma} \right]^2} \right).$$

Здесь A_n – амплитуда составляющей, σ_n^2 – дисперсия n -ой полосы, $x_{c,n}$ –

центр n -ой полосы. Суммарный вклад рассматриваемой полосы в общую интенсивность рассматривался как A_n/σ_n .

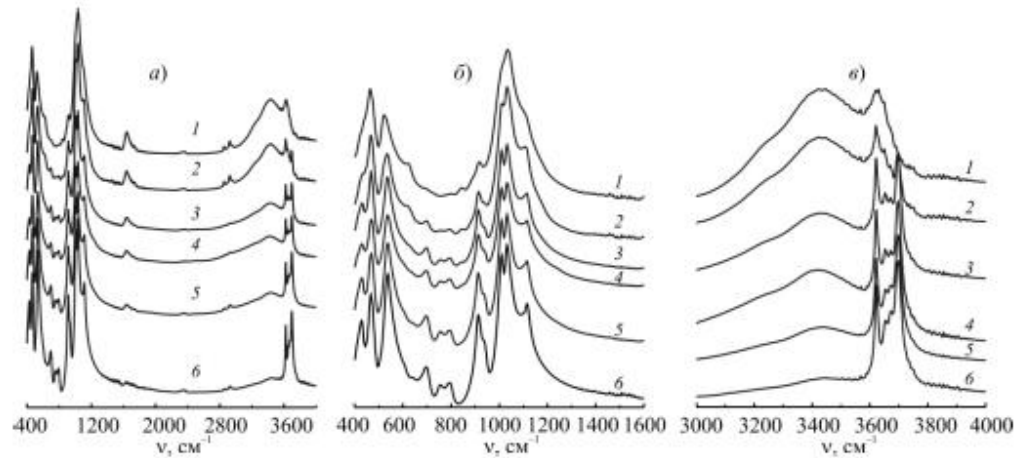


Рис. 1. Инфракрасные спектры каолинит-сметитовой смеси в диапазоне 400 – 4000 см^{-1} (а), 400 – 1600 см^{-1} (б), 3000 – 4000 см^{-1} (в); содержание смектита: 1 – 100%, 2 – 80%, 3 – 60%, 4 – 40%, 5 – 20%, 6 – 0%

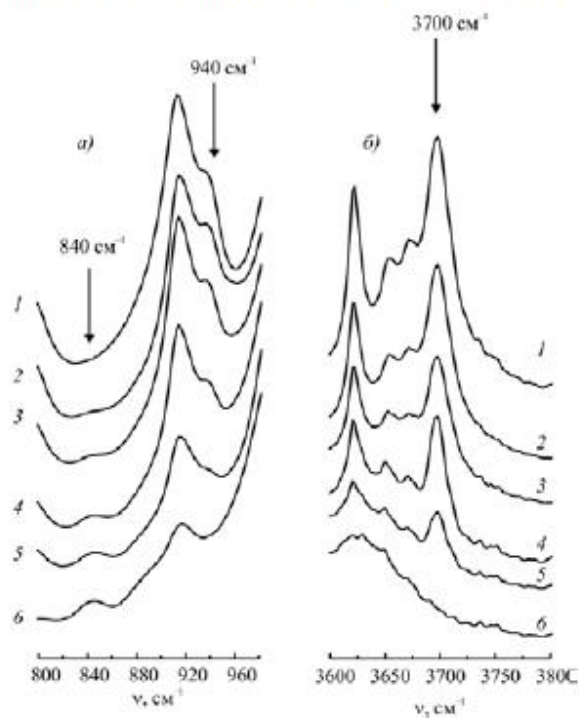


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров каолинит-сметитовой смеси в диапазонах 800 – 1000 см^{-1} (а), 3600 – 3800 см^{-1} (б); содержание смектита: 1 – 0 %, 2 – 20 %, 3 – 40 %, 4 – 60 %, 5 – 80 %, 6 – 100 %

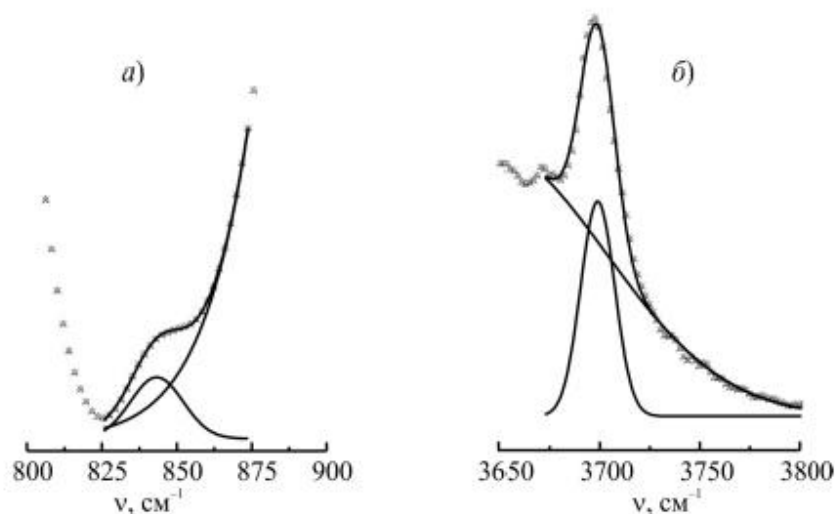


Рис. 3. Профилирование полос поглощения с центрами около 840 см⁻¹ (а) и 3700 см⁻¹ (б)

На рис. 4 показаны калибровочные кривые для полос с центрами 840 и 3700 см⁻¹. Экспериментальные точки хорошо описываются линейными уравнениями $D(3700 \text{ см}^{-1}) = (0,875 \pm 0,012) (1 - \omega(Sm))$ и $D(840 \text{ см}^{-1}) = (0,086 \pm 0,001) \omega(Sm)$, где $\omega(Sm)$ – массовая доля смектита. Уравнения для расчета массовой доли смектита по измерениям оптической плотности соответственно: $\omega(Sm) = 1 - (1,141 \pm 0,016) \cdot D(3700 \text{ см}^{-1})$ и $\omega(Sm) = (11,567 \pm 0,184) \cdot D(840 \text{ см}^{-1})$.

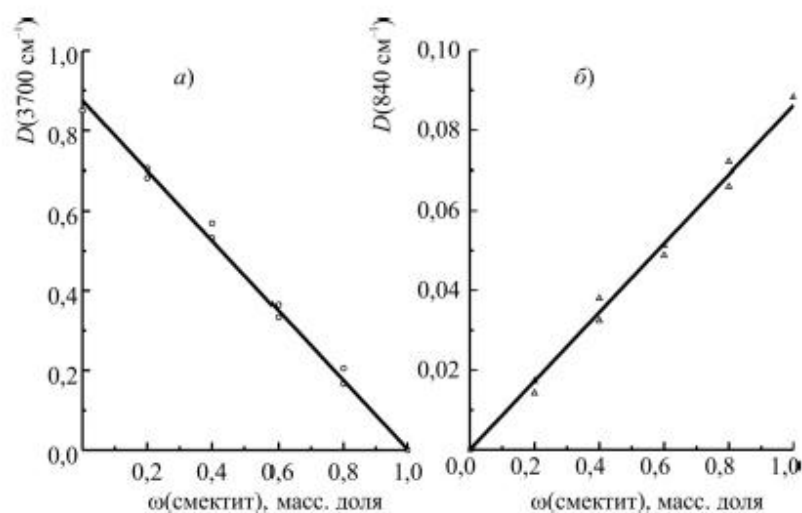


Рис. 4. Калибровочные прямые для полосы 3700 см⁻¹ (а) и 840 см⁻¹ (б)

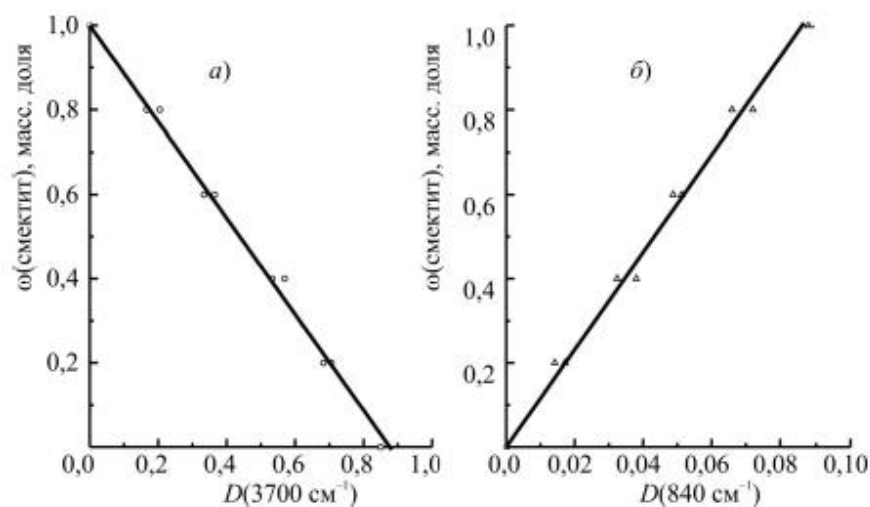


Рис. 5. Определение содержания смектита по интенсивности полос 3700 см^{-1} (а) и 840 см^{-1} (б)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-05-00007, проект ДВО РАН № 15 -I-2-065.

Рычагов С. Н., Соколов В. Н., Чернов М. С. Гидротермальные глины геотермальных полей Южной Камчатки: новый подход и результаты исследований // Геохимия. 2012. № 4. с. 378–392.

Chipera S. J., Bish D. L. Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder x-ray diffraction analyses. // Clays and Clay Minerals. 2001. Vol. 49. No. 5. p. 398–409.

Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species. Extended library. 2014. Volume 1. 1726 P.

Madejova J. FTIR techniques in clay mineral studies. // Vibrational Spectroscopy. 2003. № 31. p. 1–10.