

6. Гулаков И.Р., Холондырев С.В. Метод счета фотонов в оптико-физических измерениях. Минск: Изд-во «Университетское», 1989. 256 с.

7. Евдокимов Ю.К., Линдваль В.Р., Щербаков Г.И. LabVIEW для радиоинженера: от виртуальной модели до реального прибора. М.: ДМК Пресс, 2007. 400 с.

УДК 54.03, УДК 612.744.16, УДК 549.623.53

ОСОБОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В МИНЕРАЛАХ

Т.И.Шишелова¹, А.Н.Коновалова²

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

Рассматривается особое состояние воды и ее влияние на свойства минералов. Основное внимание уделено связанной воде в природных слюдах, аквамарине, турмалине. Предлагается классификация воды в минералах по величине ее энергии связи с поверхностью минералов. Определена ориентация структурных ОН групп и уточнена структура флогопита. Особое состояние воды в минералах позволяет использовать ее для оценки качества минерала.

Библиогр. 3 назв.

Ключевые слова: вода; минерал; ИК-спектры; слюда; аквамарин; турмалин.

SPECIFIC STATE OF WATER IN MINERALS

T.I. Shishelova, A.N. Konovalova

National Research Irkutsk State Technical University, 83 Lermontov St., Irkutsk, 664074.

The authors deal with the specific condition of water and its effect on the properties of minerals. The emphasis is placed on the bound-water in natural micas, aquamarine, tourmaline. The authors classify the water in minerals according to the amount of its connection energy with the mineral surface. They determine the orientation of structural OH groups and specified the structure of phlogopite. The specific state of water in minerals enables to use it for the assessment of mineral quality.

3 sources.

Key words: water; mineral; infrared spectra; mica; aquamarine; tourmaline.

Вода самое необычное вещество на планете. Обыкновенной воды в природе нет. Она всегда необыкновенная и разная. За счёт сильной водородной связи все молекулы воды связаны друг с другом довольно хорошо. Взаимное приближение между молекулами приводит к уменьшению размера сложной молекулы воды. Такое необычное строение обуславливает её необычные свойства и, конечно, своеобразное состояние воды в минерале, причём в каждом минерале – оно разное. Вода в значительной мере влияет на свойства минералов иногда в лучшую сторону, иногда ухудшает их характеристики.

Вода в минералах может находиться в свободном и связанном состояниях. Свободная вода легко перемещается по порам, трещинам и обладает обычными для неё физическими свойствами. Связанная вода испытывает со стороны элементов, образующих минерал, влияние сил разной интенсивности, которые придают ей аномальные свойства. Вода играет большую роль в развитии многих геологических процессов, в формировании свойств различных горных пород.

Часто возникает необходимость определить, какие именно группировки входят в состав минерала ОН, H₂O или OH₃, каково их количество, с какими атомами минерала эти группировки связаны, до какой

температуры они устойчивы и т. д. Эти вопросы можно решить физико-химическими методами исследования. Но наиболее применим в данном случае метод ИК-спектроскопии. Этот метод наиболее прост для исследования воды в минералах.

Зная количество и вид различных группировок ОН_n в слюдах, можно заранее предсказать их физико-химические свойства.

Слюда относится к классу силикатов и характеризуется совершенной спайностью – способностью расщепляться на тонкие пластинки с молекулярно ровной поверхностью. При раскалывании кристалла слюды образуются расслоения, покрытые сеткой из хаотично расположенных ионов калия K⁺, которые выступают в роли активных центров адсорбции полярных молекул воды из окружающей среды. Потенциальная энергия молекул адсорбированной воды в таком поле намного больше средней энергии их тепловых колебаний, поэтому под действием поля поверхности минерала происходит изменение структуры водной пленки [1].

В тонких пленках между слоями минерала можно проследить за поли- и монослоями, то есть почти до нано-размерного состояния. Естественно, эта связанная вода будет аномальна, т.е. не похожа на обычную воду.

¹Шишелова Тамара Ильинична, доктор технических наук, профессор кафедры физики, тел.: (3952) 430353. Shishelova Tamara Ilinichna, Doctor of technical sciences, professor of the chair of Physics, tel.: (3952)430353.

²Коновалова Анастасия Николаевна, аспирант, e-mail: a.konovalova85@gmail.com
Konovalova Anastasia Nikolaevna, postgraduate, e-mail: a.konovalova85 @ gmail.com

Можно сказать, что в монослоях кристалла образуется «пограничная вода». В силу своего структурного состояния слюда, таким образом, является наиболее благоприятным и приемлемым минералом для получения пограничных поляризованных слоев. В межслоевом промежутке слюды молекулы воды выстраиваются в многослойные поляризованные структуры – это так называемая «пограничная вода». Ее особенность объясняется искажением и перестройкой структуры связанной воды, изменением и искривлением сетки водородных связей под влиянием поверхностных полей.

Относительно воды в минералах в литературе существуют самые различные термины и классификации. По некоторым данным [2] вода в минералах бывает: конституционная, кристаллизационная, вода твердых коллоидов, межплоскостная, межслоевая, гигроскопическая, физически связанная, химически связанная, цеолитная и адсорбционная. Такое большое разнообразие терминов по определению воды в минералах вносит большую путаницу и порой сложно определить, с какой водой мы имеем дело. Нужна более строгая классификация и более современный метод ее отнесения. Наиболее надежными являются методы ЯМР и ИК-спектроскопии, которые позволяют классифицировать воду по энергии связи с минералом [3].

На основании данных ИК-спектроскопии и дериватографии воду в слюде можно классифицировать по величине энергии связи с поверхностью слюды. В основе предлагаемой классификации использованы частоты максимумов характерных полос поглощения для различных видов воды: химически связанная или конституционная, представленная гидроксильными ионами и характеризующаяся полосой поглощения с частотой максимума $\nu_{\text{ф}} = 3620 \text{ см}^{-1}$ (флогопит) и $\nu_{\text{м}} = 3700 \text{ см}^{-1}$ (мусковит), и молекулярная вода, которая включает межслоевую воду $\nu_{\text{ф}} = 3400 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{м}} = 3440 \text{ см}^{-1}$ и сорбированную воду. Сорбированная вода может быть представлена в виде монослоя ($\nu_{\text{ф}} = 3620 \text{ см}^{-1}$) и полислоя ($\nu_{\text{ф}} = 3550 \text{ см}^{-1}$). Природа сорбционных сил, удерживающих сорбированную воду на поверхности слюды, обусловлена наличием водородных связей между водой и анионом кислорода, входящего в структуру поверхности слюды. Конституционную и сорбированную воду можно рассматривать как связанную воду, но энергия связей у них будет различна.

Интенсивность поглощения на частотах, ассоциирующихся с частотой колебания ОН-связи в кристаллических твердых, и в частности в слюдах, является функцией угла между направлениями связи и плоскостью электрического вектора излучения.

Если предположить, что диполи распределены изотропно по азимутальному углу, образуя некоторый конус с углом 2γ при вершине, то оптическая плотность может быть выражена формулой

$$D = \lg 2 - \lg \left[(1 - \rho)^2 e^{-\frac{kd}{\cos \gamma} \frac{1}{2} \sin^2 \gamma} + (1 - \rho)^2 e^{-\frac{kd}{\cos \gamma} (\sin \gamma \cos^2 \gamma + \frac{1}{2} \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma)} \right],$$

где $D = \lg(I_0/I)$ – оптическая плотность; $\rho_{\perp}$ и $\rho_{\parallel}$ – коэффициенты отражения перпендикулярно и параллельно поляризованного излучения, рассчитанные по формулам Френеля:

$$\rho_{\perp} = \left[\frac{\sin(\varepsilon - i)}{\sin(\varepsilon + i)} \right]^2;$$

$$\rho_{\parallel} = \left[\frac{\operatorname{tg}(r - i)}{\operatorname{tg}(r + i)} \right]^2.$$

Для малых углов

$$\rho_{\perp} = \rho_{\parallel} = \left[\frac{n_{2l} - l}{n_{2l} + l} \right]^2,$$

где d – толщина кристалла слюды; n – показатель преломления слюды; i – угол падения излучения; r – угол преломления; I_0 – интенсивность падающего и I – прошедшего излучения; $k = D/\alpha$ – коэффициент поглощения.

Проведенные испытания позволили уточнить структуру флогопитовых слюд. Установлено, что гидроксильные группы во флогопите ориентированы не перпендикулярно к плоскости спаянности слюды, как считалось ранее, а имеют наклон γ -10 b γ -16 к плоскости спаянности.

По литературным данным, мусковиты в своем составе не содержат молекулярную воду (вода, которая может вызвать низкотемпературное вспучивание слюды). Такое утверждение противоречит многим экспериментальным фактам. Подтверждением этому является замеченное нами поглощение при частоте 3440 см^{-1} . В этой области большинство кристаллов мусковита дают полосы поглощения с частотами 3280, 3120, 3025 см^{-1} . Обычно это полосы очень малой интенсивности, но надо отметить, что некоторые образцы мусковитов Мамского и Гутаро-Бирюсинского месторождений, а особенно, индийские слюды, дают очень интенсивные полосы при этих частотах.

Молекулы воды в кристалле мусковита связаны более прочно, чем в кристалле флогопита, вследствие этого возрастает жесткость валентного угла. Это проявляется в виде поглощения при более высоких частотах в области деформационных колебаний молекул воды, которые с такими связями встречаются также в кристаллах флогопита. Но в последних, кроме того, содержится значительное количество пленочной воды в расслоениях, связи которых с решеткой слюд слабее и частоты их колебаний более низкие.

Вид инфракрасных спектров зависит от химического состава и структуры решетки, от характера связей в кристалле, поэтому мы и использовали метод ИК-спектроскопии для проведения диагностики камнецветного сырья, в частности для аквамарина и турмалина.

У аквамарина 1 класса почти отсутствуют полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-связи. Для аквамарина 2 класса наблюдаем поглощение ОН групп связанной воды $\sim 3600, 3590 \text{ см}^{-1}$. У аква-

ринов 3 класса наряду с этими полосами поглощения наблюдаются широкие полосы поглощения с частотой 3400 см^{-1} , характерной для свободной воды. Естественно, у образцов аквамарина пониженной сортности имеются дефектные места, где адсорбируется свободная и поверхностная вода.

Крупнейшим источником турмалина в России являются месторождения Центрального Забайкалья.

Изучение ИК-спектров турмалинов показало, что турмалины различной окраски также имеют существенные различия в области валентных колебаний ОН-связи. При этом количество и относительное положение полос поглощения гидроксильных групп в инфракрасных спектрах турмалинов связано их химическим составом. Структурные ОН-группы занимают две неэквивалентные позиции: OH_1 – в общей вершине трех смежных октаэдров Y; OH_2 – в вершине одного Y- и двух Z-октаэдров. В зависимости от заселенности Y- и Z- позиций изменяется характер инфракрасных спектров. Так, в инфракрасных спектрах поглощения розового и светло-желтого турмалинов наблюдаются полосы, обусловленные наличием алюминия и лития в позиции Y-алюминия и в Z-октаэдрах. В ИК-спектре

голубого турмалина, кроме вышеуказанных полос, выделяется полоса поглощения, характерная для двухвалентного катиона в Y- октаэдре.

Катионовое окружение гидроксильных групп в зеленовато-голубом образце определяется полосами поглощения, обусловленными присутствием в Y- позиции (наряду с алюминием и литием) также железа и марганца, и заполнением Z-октаэдров алюминием. Наконец, в зеленом турмалине с александритовым эффектом позицию Y занимают магний и алюминий, позицию Z-алюминий и двухвалентный катион.

Проведенные исследования позволили поставить цикл лабораторных работ «Вода в минералах» и выпустить практикум по спектроскопии «Вода в минералах», где рассматриваются основные разновидности воды, ее строение, особое состояние воды в минералах, её роль в формировании свойств различных горных пород.

Уже много лет вода – объект особого внимания исследователей. Изучают простую, соленую, замороженную, намагниченную воду. И чем больше ее изучают, тем больше накапливаются факты, которые ещё ждут своего объяснения.

Библиографический список

1. Мецик М.С. Физика расщепления слюд. Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд., 1967, 278 с.
2. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 207 с.

3. Шишелова Т.И., Тюрин Н.Г., Чайкин Е.А., Леонов С.Б. Физико-химические основы производства слюдокомпози́тов. Екатеринбург: ЛадЪ, 1993. 212 с.