

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»  
(ФИЦ КНЦ РАН)

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

По дисциплине Б1.В.ДВ.03.02 Специальные методы минералогических исследований  
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

Для направления подготовки (специальности) 05.04.01 Геология  
код и наименование направления подготовки (специальности)

Направленность программы (профиль) Прикладная геохимия, минералогия и петрология  
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки магистр  
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

**Апатиты**

**2020**

## Лист согласования

1 Разработчик:

доцент  
должность

УАиМ

  
подпись

Л.М. Лялина  
И.О. Фамилия

2. Методические указания рассмотрены и одобрены на заседании учебно-методической комиссии управления аспирантуры и магистратуры 29 июня 2020 года, протокол № 02.

Председатель УМК УАиМ

29.06.2020

дата

подпись



Л.Д. Кириллова

И.О.Фамилия

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

1. Методические указания составлены в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта по образовательной программе высшего образования – программе магистратуры по направлению подготовки 05.04.01 Геология, утвержденного приказом Минобрнауки России от 28.08.2015 г. № 912.

Настоящие методические указания включают рекомендации к выполнению лабораторных работ и список рекомендуемой литературы.

**Цель дисциплины:** закрепление навыков определения минералогического состава руд и пород основными лабораторными методами.

**Задачи дисциплины:** знакомство с современными локальными методами исследования и диагностики минералов и освоение студентами методики количественного минералогического анализа руд и пород.

**В результате изучения дисциплины обучающиеся должны:**

**Знать:**

- современные локальные методы исследования химического состава, морфологии и внутреннего строения, диагностики минералов;
- физические основы и аналитические возможности этих методов;
- методику количественного и качественного минералогического анализа руд и пород.

**Уметь:**

- провести подготовку образцов минералов, руд и пород для конкретных видов анализа;
- пользоваться приемами и специальными методами минералогических исследований для диагностики и изучения минералов, и для количественного анализа руд и пород.

**Владеть:** необходимыми знаниями и навыками методов исследования и диагностики минералов.

**Планируемые результаты обучения в рамках данной дисциплины**

Процесс изучения дисциплины (модуля) «Специальные методы минералогических исследований» направлен на формирование элементов компетенций в соответствии с ФГОС ВО 05.04.01 Геология (уровень магистратуры). Результаты формирования компетенций и обучения представлены в таблице.

**Таблица 1 – Результаты обучения**

№ п/п	Код компетенции	Компоненты компетенции, степень их реализации	Результаты обучения
1.	ОК – 3. Готовность к саморазвитию, самореализации,	Компоненты компетенции соотносятся с	<b>Знать:</b> - основные понятия, цели, задачи минералогии.

	использованию творческого потенциала.	содержанием дисциплины, и компетенция реализуется полностью	<p><b>Уметь:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- формулировать цели и определять пути их достижения;</li> <li>- находить информацию в различных источниках.</li> </ul> <p><b>Владеть:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- методами сбора информации, ее обработки и анализа.</li> </ul>
2.	ОПК – 1. Способность самостоятельно приобретать, осмысливать, структурировать и использовать в профессиональной деятельности новые знания и умения, развивать свои инновационные способности.	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины, и компетенция реализуется полностью	<p><b>Знать:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- основные проблемы и задачи минералогии.</li> </ul> <p><b>Уметь:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- самостоятельно анализировать и систематизировать новые знания;</li> <li>- структурировать и использовать новые знания;</li> <li>- развивать инновационные способности.</li> </ul> <p><b>Владеть:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- методами адаптации новых знаний в профессиональной деятельности.</li> </ul>
3.	ОПК-4. Способность профессионально выбирать и творчески использовать современное научное и техническое оборудование для решения научных и практических задач.	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины, и компетенция реализуется полностью	<p><b>Знать:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- современное научное и техническое оборудование, используемое для решения научных и практических задач минералогии.</li> </ul> <p><b>Уметь:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- профессионально выбирать и творчески использовать современное научное и техническое оборудование для решения научных и практических задач.</li> </ul> <p><b>Владеть:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- методами обработки информации, полученной с использованием современного научного и технического оборудования.</li> </ul>
4.	ПК – 1. Способность формировать диагностические решения профессиональных задач путем интеграции фундаментальных разделов геологических наук	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины, и компетенция реализуется полностью	<p><b>Знать:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- базовые понятия фундаментальных разделов геологических наук и минералогии.</li> </ul> <p><b>Уметь:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- формировать диагностические решения профессиональных задач путем интеграции фундаментальных разделов геологических наук и минералогии.</li> </ul>

	и специализированных знаний, полученных при освоении программы магистратуры.		<b>Владеть:</b> - методами интеграции фундаментальных разделов геологических наук и минералогии.
5.	ПК-4. Способность самостоятельно проводить производственные и научно-производственные полевые, лабораторные и интерпретационные работы при решении практических задач.	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины, и компетенция реализуется полностью	<b>Знать:</b> - цели и задачи производственных и научно-производственных полевых, лабораторных и интерпретационных работ. <b>Уметь:</b> - самостоятельно проводить производственные и научно-производственные полевые, лабораторные и интерпретационные работы при решении практических задач. <b>Владеть:</b> - методикой проведения производственных и научно-производственных полевых, лабораторных и интерпретационных работ при решении практических задач.
6.	ПК-5. Способность к профессиональной эксплуатации современного полевого и лабораторного оборудования и приборов в области освоенной программы магистратуры.	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины, и компетенция реализуется полностью	<b>Знать:</b> - современное полевое и лабораторное оборудование и приборы. <b>Уметь:</b> - эксплуатировать современное полевое и лабораторное оборудование и приборы. <b>Владеть:</b> - методами работы на современном полевом и лабораторном оборудовании и приборах.

**Перечень дисциплин и их разделов, усвоение которых необходимо студентам для изучения данной дисциплины.**

- ✓ Химия.
- ✓ Физика.
- ✓ Общая геология.
- ✓ Минералогия.
- ✓ Кристаллография.
- ✓ Систематическая минералогия.
- ✓ Петрография.
- ✓ Геология полезных ископаемых.

**Таблица 2 - Перечень лабораторных работ**

<b>№ п/п</b>	<b>Наименование лабораторных работ</b>	<b>Количество часов</b>	<b>Наименование темы по табл. 4</b>
1	Задачи и методы минералогических исследований	2	1
2	Приемы и методы выделения минералов из руд и пород для диагностики и исследования	3	2
3	Оптические методы диагностики и исследования минералов.	4	3
4	Рентгеноструктурные методы исследования минералов	3	4
5	Локальный рентгеноспектральный (микронзондовый) анализ химического состава минералов	4	5
6	Эмиссионный спектральный анализ	1	6
7	Инфракрасная спектроскопия минералов	3	7
8	Термический анализ	2	8
9	Люминесценция минералов и ее использование при диагностике и промышленном обогащении руд	4	9
10	Контрольная работа	2	1-9
<b>Всего часов</b>		<b>28</b>	

## **ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ**

Курс «Специальные методы минералогических исследований» формирует базу знаний и практических навыков, необходимых для организации и проведения исследований вещественного состава геолого-минералогических объектов. Исследование минералов, горных пород и руд основано на определении их физических и химических свойств, поэтому грамотное применение методов исследования невозможно при отсутствии систематических знаний по соответствующим разделам физики, химии, минералогии, кристаллографии. Практическая важность данного курса определяется также и тем, что по его окончании студент должен быть готов к самостоятельному планированию, организации и выполнению собственных лабораторных исследований, проводимых в рамках магистерских работ.

Лабораторные занятия проводятся в соответствующих лабораториях Геологического института КНЦ РАН и учебных аудиториях кафедры, оснащенных необходимым оборудованием и аппаратурой. Здесь студенты знакомятся с приемами обслуживания приборов и оборудования, подготовкой образцов и проб, методикой проведения экспериментов, методами получения и обработки лабораторных результатов. Цель каждой лабораторной работы: закрепление навыков диагностики и исследования свойств минералов выбранным лабораторным методом для последующего определения минералогического состава пород и руд. В рамках лабораторного занятия обязательно рассматриваются следующие вопросы:

- ✓ история возникновения и развития метода. Принципиальные основы метода;
- ✓ возможности и ограничения метода;
- ✓ современная аппаратура;
- ✓ конкретные современные примеры применения метода в минералогии или смежных дисциплинах.

Основным исходным материалом для проведения лабораторных работ служат шлихи и протопочки из различных геологических объектов Кольского региона. Из разных фракций исходной пробы отбираются индивиды минералов для проведения исследований рассматриваемыми ниже методами. По завершению курса каждый студент представляет итоговый отчет о результатах выполненных исследований по исходному материалу, где должно быть отражено:

- 1) описание порядка проведенных исследований;
- 2) результаты сепарации и разделения минералов;
- 3) применяемые методы диагностики минералов, особенности конституционных и физических свойств основных и редких минералов пробы;
- 4) список минералов проб с указанием диагностических признаков, характеристикой особенностей морфологии, окатанности, вторичных изменений и сростаний с другими минералами;
- 5) процентный минеральный состав и особенности всего шлиха (протопочки) в целом;
- 6) вывод-заключение об особенностях возможного источника (или источников) материала шлиха (протопочки).

### *Лабораторное занятие № 1.*

**Тема: «Задачи и методы минералогических исследований» 2ч.**

**Цель:** ознакомление с типичными задачами и методологией лабораторного исследования минералов, горных пород и руд, принципами определения последовательности этапов и требованиями к получаемым результатам.

**Теоретические основы.** Геолого-минералогическое исследование может преследовать фундаментальные цели, т.е. ставить задачу описания новых минеральных видов и геологических образований, изучения неизвестных ранее особенностей минералов и горных пород и их генезиса. Фундаментальные исследования закладывают базу знания, которая может быть использована для выявления и практического применения природных материалов. Другая группа исследований – это прикладные работы, специфика и задачи которых зависят от конкретной отрасли экономической деятельности. Типичными прикладными направлениями исследований минерального вещества являются: геологическая съемка, прогноз, поиски, разведка и оценка месторождений полезных ископаемых, включая выявление типоморфных свойств минералов, оптимизация технологии и оценка качества минерального сырья, минералогическое материаловедение, геммология, инженерно-геологические и инженерно-экологические работы. Содержание исследования обычно складывается из решения нескольких типовых задач: определение фазового (минерального) состава, изучение строения минерального агрегата, определения элементного (иногда - изотопного) состава, изучение особенностей кристаллической структуры, определение важных для данной работы свойств и характеристик минерала или породы.

**Решаемые задачи:** определить методы анализа вещества, необходимые для достоверного решения поставленной научной или прикладной задачи, оценить объем и характер опробования, установить последовательность этапов работы, учитывая экспрессность и точность методов, а также изменение изучаемого материала в процессе исследования (дезинтеграция, изменение фазового состава, разрушение), спрогнозировать вид и содержание итоговых результатов исследования.

**Исходный материал:** задание в форме деловой игры (краткая характеристика изучаемого природного или технологического объекта и перечень задач исследования).

**Представление результатов:** блок-схема этапов работы, необходимого материального обеспечения и кратким описанием планируемых результатов.

**Рекомендуемая литература:** [1-4]

## **Лабораторное занятие №2**

**Тема: «Приемы и методы выделения минералов из руд и пород для диагностики и исследования» 3ч.**

**Цель:** ознакомление с основами сепарации минералов и овладение навыками минералогического анализа рыхлых проб (шлихов и протолочек).

**Теоретические основы.** Шлихами называют концентраты рыхлых природных отложений, полученные при отмывке в воде и обогащенные тяжелыми минералами. Искусственный шлик, полученный путем дробления монолитной породы, называется протолочкой. Состав шлика может быть охарактеризован как качественно (какие минералы в нем встречаются), так и количественно (какую весовую или объемную часть шлика составляет каждый минерал). Соответственно, речь идет о качественном либо количественном минералогическом анализе. Для удобства и большей точности минералогического анализа проба подвергается разделению по классам крупности (ситовой анализ) и по магнитным свойствам (на магнитную, электромагнитную и немагнитную фракцию)

**Решаемые задачи:** проведение ситового анализа и выделение фракции, пригодной для минералогического анализа; разделение выбранной фракции по магнитным свойствам; диагностика минералов и количественный минералогический анализ.

**Исходный материал:** рыхлые пробы (шлихи и протолочки) из учебной коллекции.

**Лабораторное обеспечение:** наборы минералогических сит, стекла, деревянные иглы, универсальные ручные магниты С-5 (Сочнева), стереологические микроскопы (МБС-10), лабораторные весы с точностью до 0,01 г.

**Порядок выполнения.** 1. Подготовка к выполнению работы: изготовить пакеты из кальки (для ферромагнитной, магнитной, слабомагнитной и немагнитной фракции). Получение шлика от преподавателя.

2. Взвешивание всего шлика.

3. Ситовой анализ. С помощью колонны минералогических сит разделение на классы крупности и взвешивание выделенных классов (результаты взвешивания записывают в табличной форме). Из шлика выделяется класс крупности, большинство сростков в котором вскрыты, т.е. зерна являются мономинеральными (обычно выбирают класс  $-0,5+0,25$  или  $-1+0,5$ ). Дальнейшая работа производится с выбранной фракцией.

4. Магнитная сепарация осуществляется ручным магнитом Сочнева разными рабочими поверхностями до полного разделения на четыре фракции: ферромагнитной, магнитной, слабомагнитной и немагнитной. Выделенные фракции взвешиваются и помещаются в отдельные пакеты.

5. Качественный минералогический анализ выделенных фракций. Проводится под стереомикроскопом («бинокуляром»). Минералы диагностируются по морфологии, окатанности, цвету, прозрачности, спайности, ковкости, хрупкости, цвету черты (при растирании) и твердости. Рекомендуется использование справочной литературы по диагностике минералов. Для всех манипуляций с зернами под микроскопом используются острые деревянные иглы.

6. Количественный минералогический анализ (объемно-весовой метод). Оценивается соотношение в пробе разных по магнитности фракций (в весовых процентах). Затем в каждой фракции производится подсчет содержания каждого минерала по числу зерен минерала на 100 случайно выбранных зерен фракции (в объемных процентах).

7. Отбор основных и редких минералов из каждой фракции для последующих лабораторных исследований.

**Представление результатов:** Отчет по лабораторной работе должен содержать: краткое описание применяемых в работе методов сепарации и их назначение; результаты качественного анализа: список минералов каждой фракции с указанием характерных



свойств; состав каждой фракции и соотношение фракций в пробе (в виде таблиц и круговых диаграмм).

**Рекомендуемая литература:** [1], [2], [3]

### **Лабораторное занятие №3**

#### **Тема: «Оптические методы диагностики и исследования минералов. Иммерсионный метод» 4ч.**

**Цель:** освоение студентами иммерсионного метода исследования минерального вещества.

**Теоретические основы.** Иммерсионный метод - один из методов оптического исследования минералов, в котором мелкие их частички погружаются (immersio - погружение) в небольшое количество (каплю) жидкости с известным показателем преломления, находящейся на предметном стекле, помещенном на столике поляризационного микроскопа. Этот метод позволяет определить величины важнейших оптических констант минерала - его показателей преломления - с точностью, практически недоступной при обычном исследовании в закрытом петрографическом шлифе. Это достигается путем последовательного сравнения показателей преломления минерала и ряда жидкостей из специального набора до тех пор, пока не будет подобрана жидкость, наиболее близкая по своему показателю преломления к исследуемому минералу. Точность определения показателей преломления иммерсионным методом достигает примерно 0,001.

В иммерсионном препарате могут быть определены и другие оптические и кристаллографические константы минерала (величина двупреломления, осьность, оптический знак, окраска, плеохроизм, наличие и характер спайности и т.д.). Этот метод также является одним из главных методов оптического исследования осадочных пород, а для рыхлых обломочных пород - практически единственным.

Иммерсионный метод достаточно прост, не требует сложной дорогостоящей аппаратуры и успешно может быть использован для диагностики минералов (достаточно прозрачных, чтобы вести исследования в проходящем свете), а также уточнения констант и состава минералов, уже определенных другими методами. Применяемый стандартный иммерсионный набор обычно состоит из 98 жидкостей с показателями преломления от 1,408 до 1,780. Показатели преломления жидкостей даются для света с длиной волны 589 нм (желтая линия натрия; спектральная линия D) и температуры 20 °С.

Для сравнения показателей преломления минерала и иммерсионной жидкости используют явление полосы Бекке, перемещающейся при подъеме тубуса микроскопа в сторону вещества с большим показателем преломления. Из-за различия дисперсии минерала и жидкости при близости их показателей преломления вместо одной светлой полосы Бекке могут наблюдаться две окрашенные полосы: синеватая и красноватая или оранжевая. О показателе преломления минерала судят по направлению движения более подвижной полосы. Равенство показателей преломления минерала, и жидкости можно считать достигнутым, если при подъеме или опускании тубуса микроскопа синеватая и красноватая полосы движутся навстречу друг другу с одинаковой скоростью.

При исследовании изотропного минерала показатели преломления минерала и жидкости сравнивают при любом положении наблюдаемого зерна. Для определения показателя преломления изотропного минерала нужно, последовательно сменяя жидкости в препарате, найти такую жидкость, показатель преломления которой равен показателю преломления минерала, или две такие соседние жидкости о иммерсионном наборе, из которых одна будет иметь показатель преломления чуть меньше, а другая - чуть больше, чем показатель преломления минерала.

При исследовании оптически анизотропного минерала показатели преломления сравнивают только в положениях погасания минерала, т.е. сравнение показателей в каждой взятой жидкости производят дважды. Последовательность операций при определении

главных показателей преломления анизотропного минерала зависит от его осности и оптического знака, поэтому в первом же приготовленном иммерсионном препарате следует провести коноскопическое исследование, найдя для этого наиболее подходящее зерно (лучше всего изотропное или близкое к нему сечение).

В оптически одноосных минералах один из показателей преломления одинаков для всех сечений (так называемый постоянный показатель  $N_o$ , равный  $N_p$  для всех оптически положительных минералов и  $N_g$  для оптически отрицательных). В первую очередь определяют этот постоянный показатель, для чего может быть использовано любое зерно исследуемого минерала. В случае оптически положительного минерала подбирают такую жидкость, показатель преломления которой равен меньшему показателю преломления  $N_p$  минерала, в случае оптически отрицательного минерала - жидкость, показатель преломления которой равен большему показателю преломления  $N_g$  минерала. Для нахождения второго главного показателя ( $N_g$  - для положительного и  $N_p$  - для отрицательного минерала) следует отыскать зерно минерала, соответствующее главному сечению оптической индикатрисы (контроль выполняют коноскопическим методом). Если найдены оба главных показателя, можно вычислить величину двупреломления  $N_g-N_p$  (в иммерсионном препарате нельзя определить  $N_g-N_p$  по разности хода, как это мы делаем в петрографическом шлифе, поскольку толщина зерна остается неизвестной).

В оптически двuosных минералах нет постоянного показателя преломления. Из трех главных показателей  $N_p$ ,  $N_m$  и  $N_g$  в первую очередь находят средний показатель  $N_m$ . Он надежнее всего определяется в изотропном сечении и в сечениях, близких к изотропному (исходя из неравенства  $N_p < N_m < N_g$ ). Показатели преломления  $N_p$  и  $N_g$  двuosных минералов измеряют в главном сечении или в других сечениях, содержащих соответствующие оси индикатрисы (например, в сечениях, перпендикулярных острой или тупой биссектрисе).

Диагностика минерала производится по справочным таблицам, в которых минералы расположены в порядке увеличения показателей преломления. В справочниках отдельно даются таблицы для изотропных, одноосных положительных, одноосных отрицательных, двuosных положительных и двuosных отрицательных минералов

**Решаемые задачи:** диагностика минералов на основе определения их оптических констант.

**Исходный материал:** зерна и обломки минералов (не менее 6 прозрачных и полупрозрачных фаз) из фракций шлихов и протолок.

**Лабораторное обеспечение:** оптический поляризационный микроскоп Amplival, набор иммерсионных жидкостей, предметные и покровные стекла, обрезки фильтровальной бумаги.

**Порядок выполнения работы.** Алгоритм проведения исследований иммерсионным методом включает в себя следующие процедуры:

1) Подготовка иммерсионного препарата. Минерал помещают на предметное стекло в виде порошка (оптимальная крупность зерен 0,05-0,3 мм) и накрывают покрывным стеклышком. С помощью стеклянной пробки от флакончика с жидкостью на предметное стекло каплю иммерсионной жидкости подносят к щели между предметным и покрывным стеклами. Жидкость втягивается в эту щель. Работа с таким препаратом требует горизонтального положения столика микроскопа. При определении показателя преломления в одном и том же препарате жидкость может меняться, для чего предыдущую жидкость с помощью полоски фильтровальной бумаги удаляют.

2) Определение изотропности минерала;

3) Определение осности и оптического знака;

4) Определение наличия и характер спайности, окраску, плеохроизм и другие свойства.

5) Определение показателей преломления минерала.

6) диагностика минерала по оптическим свойствам, используя таблицы.

**Представление результатов:** Оформление результатов исследования представляется в виде таблиц оптических свойств изученных минералов.

**Рекомендуемая литература:** [1], [2], [3]

#### **Лабораторное занятие №4**

**Тема: «Рентгеноструктурные методы исследования минералов» 3ч.**

**Цель:** закрепление теоретических знания по рентгеноструктурным методам исследования минералов, ознакомление с применяемой аппаратурой, методикой подготовки образцов, процесса съемки и подготовка пленок; получение практических навыков расчета рентгенограмм для последующей диагностики. В первой половине работы занятия проводятся в лаборатории физических методов исследования пород, руд и минералов. Сотрудник лаборатории объясняет устройство аппаратуры (УРС с камерами РКД-57,3; рентгеновский дифрактометр ДРОН-2), особенности подготовки образцов и проведения съемки; получения первичных данных. Подготовленные к этому времени студентами образцы минералов (по 2 минеральных вида) для рентгеновской диагностики передаются с заявкой в лабораторию для проведения анализа. Вторая половина работы проводится в аудитории и направлена на расчет по упрощенной схеме полученных дебаеграмм.

**Теоретические основы.** В основе методов лежит изучение взаимодействия исследуемого вещества с рентгеновскими лучами, представляющими собой электромагнитное излучение с широким диапазоном длин волн ( $10\text{-}10^{-6}$  нм). В рентгеновской кристаллографии используют два своеобразных свойства рентгеновских лучей: способность проникать сквозь непрозрачные для световых лучей объекты и испытывать дифракцию на кристаллических решетках. Основными методами рентгенографии являются дифракционные методы.

Основными методами рентгеноструктурного анализа являются следующие: полихроматический метод (метод Лауэ), метод вращения, метод поликристалла (порошка). Эти методы отличаются способом выполнения условий получения дифракционных максимумов.

В лаборатории КНЦ РАН для диагностики минералов широко применяется метод поликристалла. Съемку рентгенограммы ведут при облучении параллельным монохроматическим пучком рентгеновских лучей порошковых или плоских массивных поликристаллических образцов с хаотической ориентировкой зерен. Дифракционные условия выполняются для тех атомных плоскостей, которые ориентированы под углом  $\theta$  к первичному пучку. По способу регистрации рассеянных кристаллом рентгеновских лучей можно выделить два варианта метода: фотографический и дифрактометрический. Фотографическая регистрация дифракционной картины осуществляется в цилиндрических камерах типа РКД на пленку. При проведении съемки с помощью дифрактометров регистрация дифракционной картины проводится различными счетчиками квантов рентгеновского излучения. В этом случае зафиксированная картина рассеяния называется дифрактограммой.

Образец готовится из порошка с размером зерен менее 0,001 мм в виде тонкого столбика диаметром 0,2-1,0 мм. Ось образца совмещают с осью камеры. Для увеличения набора атомных плоскостей, попадающих в отражающее положение, образец во время съемки вращают вокруг своей оси. Дифрагированные лучи образуют семейство коаксиальных конусов с углом раствора  $4\theta$  и осью, совпадающей с направлением первичного пучка. Линии их пересечения с пленкой являются дугами. Поликристаллический образец дает одновременно все дифракционные максимумы ( $hkl$ ). Расчет дебаеграммы по упрощенной схеме заключается в измерении расстояния между дугами и переходе к значениям  $\theta$ , а далее к вычислению  $d_{hkl}$  по формуле Вульфа-Брегга ( $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ ) и к визуальной оценке интенсивности

Поскольку каждую кристаллическую фазу характеризует собственный набор межплоскостных расстояний, то для ее определения достаточно рассчитать рентгенограмму, снятую по методу порошка, и сравнить полученный набор межплоскостных расстояний с эталонными значениями. Принимается во внимание и значение относительной интенсивности дифракционных линий. Совпадение экспериментальных и табличных данных позволяет однозначно идентифицировать фазу, находящуюся в исследуемом образце. Таким образом, рентгенограмма, полученная с помощью метода поликристалла, является рентгеновским паспортом любого кристаллического вещества. Наиболее полный и постоянно обновляемый определитель фаз - рентгенометрическая картотека, до 1970 г. издававшаяся Американским обществом по испытанию материалов, а затем - Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов.

**Решаемые задачи:** Идентификация минеральных фаз по набору межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям дифракционных линий.

**Исходный материал:** пленки рентгенограмм, выполненных в стандартной камере с диаметром  $2R=57,3$  мм на железном излучении:  $\lambda_{\text{Ka}}=1,7908$  нм;

**Лабораторное обеспечение:** измерители, масштабная линейка, калькулятор, светостол.

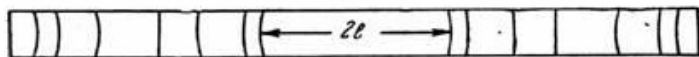
**Порядок выполнения работ:** Идентификация минеральной фазы (известной) по данным рентгенограмм проводится в три этапа; 1) первичная обработка рентгенограммы; 2) вычисление межплоскостных расстояний вещества; 3) идентификация вещества.

*Первичная обработка рентгенограммы* включает в себя процедуры:

- нумерация всех линий рентгенограммы, начиная от центра рентгенограммы, причем симметричные дуги одного и того же интерференционного кольца обозначаются одним тем же номером;

- оценка интенсивности линий; оценивают интенсивность на глаз, по степени их почернения (от 1 до 10) очень сильная -10, сильная 7-9, средняя (7-5), слабая(4-2) и очень слабая (1).

- измерение масштабной линейкой расстояний между симметричными линиями рентгенограммы -  $2l$  (см рисунок);



*Межплоскостные расстояния* вещества определяются последовательностью вычислений:

- вычисление интерференционных углов  $\theta$  для всех линий рентгенограммы. При съемке в стандартной камере ( $2R=57,4$  мм) выраженный в градусах искомый угол численно равен половине измеренного в миллиметрах расстояния между линиями на рентгенограмме.

- вычисление  $\sin$  для найденных углов  $\theta$ ;

- вычисление межплоскостных расстояний, согласно формуле Вульфа-Брэгга ( $d_{\text{эксп}}=1.7908/(2\sin\theta)$ ).

**Идентификация вещества.** Поиск и идентификация фаз начинается с самой сильной линии рентгенограммы. Определив предположительно принадлежность ее к какой-то определенной фазе (по совпадению межплоскостного расстояния), определяют принадлежность к этой фазе других линий рентгенограммы путем сравнения с табличными данными. Анализ ведут по мере уменьшения интенсивности линии. Если межплоскостные расстояния совпадают, и соотношения интенсивностей для исследуемой и табличной рентгенограмм пропорциональны, значит фаза идентифицирована верно. Точно так же поступают с остальными линиями рентгенограммы. Вещество может быть принято в качестве вероятной фазы, если его наиболее сильные линии совпали с линиями образца. Различия в измеренных и табличных межплоскостных расстояниях (за пределами ошибки) могут быть следствием отклонения состава от стехиометрического, образованием твердого раствора на основе данного соединения и т.д.

**Представление результатов:** результаты расчета рентгенограмм порошка

анализируемого минерального вида представляются в виде таблицы:

N	Интенсивность	$2l$ , мм	$\theta$	$\sin \theta$	$d_{\text{эксп}}$ , Å	$d_{\text{теор}}$ , Å	hkl
1	2	3	4	5	8		7

*Рекомендуемая литература:* [1], [4], [6], [8]

### *Лабораторное занятие №5*

**Тема: «Методы электронной микроскопии: локальный рентгеноспектральный (микронзондовый) анализ, растровая электронная микроскопия (РЭМ), » 4ч.**

**Цель:** закрепление теоретических знания по электронным методам исследования минералов, требования к образцам и методикой их подготовки, ознакомление с применяемой аппаратурой, принципами работы на электронном микроскопе и основами обработки первичного материала.

**Теоретические основы.** Электронно-зондовые методы - методы исследования и локального анализа поверхности твердых тел с помощью пучка сфокусированных электронов (зонда). Пучки электронов получают с помощью электронной пушки - вакуумного устройства, обычно диода, в котором электроны вылетают из катода благодаря термоэлектронной эмиссии и ускоряются электрическим полем. Фокусировку пучков осуществляют электронными линзами, создающими необходимые электрические и магнитные поля. После взаимодействия пучка первичных электронов с поверхностью исследуемого образца можно регистрировать упруго или неупруго рассеянные электроны, вторичную электронную эмиссию, эмиссию десорбированных атомов или ионов, электромагнитное излучение в рентгеновской или оптической области, наведенный в образце электрический ток или эдс.

По характеру получаемой информации электронно-зондовые методы можно разделить на 3 группы: 1) методы локального анализа; 2) методы исследования топографии поверхности и кристаллической структуры твердых тел; 3) методы исследования электрофизических характеристик и электронной структуры твердых тел.

Локальный микронзондовый анализ не является разновидностью полного анализа, при котором неизвестное вещество определяется в форме составляющих его компонентов. Его суть состоит в сопоставлении рентгеновского излучения исследуемого образца с набором стандартов. Другими словами, испускаемые образцами рентгеновские лучи сравниваются с теми, которые получены в тех же экспериментальных условиях от стандартов известного состава.

Электронный микроскоп СЭМ (сканирующий электронный микроскоп), у которого электронный пучок сканирует поверхность образца, а не зафиксирован в одной точке, как в электронно-зондовом микроанализаторе, позволяет получать как обратно отраженные, так и вторичные электроны, которые могут использоваться для формирования изображений. С помощью энергодисперсионных спектрометров – приставок, определяется элементный состав участка исследуемого образца.

**Решаемые задачи:** Идентификация минеральных фаз по химическому составу, выявление однородности минерала, особенности состава.

**Исходный материал:** первичные аналитические данные, снимки в отраженных электронах.

**Лабораторное обеспечение:** не требуется.

**Порядок выполнения работ:** В первой половине работы занятия проводятся в лаборатории физических методов исследования пород, руд и минералов, где студенты знакомятся с Подготовленные образцы минеральных фаз (по 2 минеральных вида) для

определения химического состава исследуются оператором на растровом микроскопе LEO-1450 с оценкой химического состава с помощью приставки QUANTAX.

На первом этапе дается краткая характеристика электронно-зондовых методов и основы рентгеноспектрального микроанализа. Рассматриваются возможности методов, условия проведения анализа, проводится знакомство с приборами (микроанализатор MC-46 "САМЕСА", сканирующий электронный микроскоп S-430 HITACHI с приставкой LEO-1450 с применением системы энергодисперсионного микроанализа QUANTAX).

Далее проводится подготовка образцов для исследования. Образцы (зерна минералов и сростков из шлиха/протоочки) крепятся на «специальном держателе образца» в виде алюминиевого диска диаметром 1 см с короткой «ножкой» для установки (крепления) его на столике в камере микроскопа. Для крепления зерен используется двухсторонняя клейкая лента (двухсторонний проводящий скотч). Проводится документация/фотодокументация препарата. Исследуемая поверхность образца обязательно должна быть заземлена, чтобы обеспечить сток заряда. Для отвода с поверхности электрического заряда, образующегося при электронной бомбардировке, их требуется напылять электропроводным слоем. Наиболее подходящим элементом для напыления является углерод.

Следующим этапом является работа на электронном микроскопе. Этот этап проводится специально обученными в области электронной микроскопии сотрудниками лаборатории. В процессе работы студент должен ознакомиться с основными этапами исследований. Выполнить изучение образца при различных увеличениях и разном ускоряющем напряжении, познакомиться с работой вакуумной системы. С помощью детекторов отраженных (BSE) и вторичных электронов (SE) получить качественное изображение и сохранить снимки для оформления лабораторной работы.

Работа на энергодисперсионном спектрометре Bruker с применением системы энергодисперсионного микроанализа QUANTAX. Используя рентгеновскую систему энергодисперсионного (ЭДС) микроанализа можно определять одновременно все элементы от бериллия (4) до америция (95) и получать информацию об элементном составе с пространственным разрешением в 1 микрон и пределами обнаружения порядка десятых долей массового процента.

Основные этапы общего анализа спектра: накопление спектра, коррекция эффектов детектора, идентификация элементов и выбор серий спектральных линий для каждого элемента, расчет фонового тормозного излучения (т.е. тормозного излучения), разделение налагающихся пиков и расчет чистых интенсивностей, расчет концентраций с помощью безэталонного метода.

Анализ полученных результатов и оформление отчета. Проводится диагностика вещества с указанием химической формулы, примесей с привлечением данных количественного рентгеноспектрального микроанализа и оформление отчета.

**Представление результатов:** Результаты представляются в виде отчета, где указываются методические основы метода и устройство прибора, методические основы рентгеноспектрального микроанализа и характеристики системы QUANTAX. Приводится химический состав минерала в виде спектров, таблиц и кристаллохимических формул, дается характеристика однородности минералов представленной в виде оптических фотографий и снимков в отраженных и вторичных электронах.

**Рекомендуемая литература:** [1], [4],[6], [8]

### **Лабораторное занятие №6**

#### **Тема: «Эмиссионный спектральный анализ» 1ч.**

Эмиссионный спектральный анализ является наиболее широко применяемым методом определения содержания элементов по характеристическому линейчатому спектру испускания (эмиссии) свободных, нейтральных или ионизированных атомов химического

элемента в оптическом диапазоне электромагнитных волн в самых разнообразных природных и искусственных материалах.

**Цель.** Закрепление теоретических знаний, полученных в курсе «Методы исследования вещественного состава природных объектов» при изучении темы: Эмиссионно-спектральный анализ (ЭСА).

**Теоретические основы.** Спектральный анализ позволил человечеству открыть несколько элементов, которые невозможно было определить традиционными методами регистрации химических веществ. Это такие элементы, как рубидий, цезий, гелий (он был открыт с помощью спектроскопии Солнца задолго до его обнаружения на Земле), индий, галлий и другие. Линии этих элементов были обнаружены в спектрах излучения газов и на момент их исследования были неидентифицируемы.

Эмиссионный спектральный анализ – метод определения химического состава вещества по его спектру излучения. Возникновение спектрального анализа как метода определения химического состава вещества относится к 1860 году, когда была опубликована работа Кирхгофа и Бунзена – «Химический анализ с помощью наблюдения спектра». Теория эмиссионной спектроскопии была разработана значительно позднее. Метод основан на свойстве атомов химических элементов при возбуждении генерировать излучение, обладающее характерным набором спектральных линий. Возбужденное состояние (это состояние характеризуется повышенным уровнем внутренней энергии) атомов достигается различными способами: вольтовой дуге, угольном или металлическом электроде. Разложение полученного излучения в спектр осуществляется с помощью спектральных приборов (спектрографов и спектроскопов). Первые регистрируют спектр на фотопленке, а вторые делают доступным просмотр спектра для прямого наблюдения человеком через специальные зрительные трубы. Они визуально изображают получившийся световой спектр. Чувствительность эмиссионного спектрального анализа зависит от строения атома данного элемента, от способа возбуждения и типа спектрального прибора, от чувствительности фотопластинки и электрических приемников.

Методы эмиссионного спектрального анализа основаны на измерении интенсивностей характерных спектральных линий спектров элементов, входящих в состав данного анализируемого вещества.

Между интенсивностью спектральных линий определяемого элемента и его концентрацией в исследуемом веществе существует пропорциональная зависимость, т.е. *чем выше концентрация определяемого элемента, тем больше интенсивность спектральных линий.*

Определение ведут следующим образом. Сначала измеряют интенсивности спектральной линии определяемого элемента и близкой к ней линии другого элемента (линии сравнения), содержание которого в исследуемой пробе постоянно. Этот элемент называют внутренним стандартом. Между отношением интенсивности линии определяемого элемента  $I_{\text{оэ}}$  к интенсивности линии внутреннего стандарта  $I_{\text{вс}}$  и концентрацией определяемого элемента существует пропорциональная зависимость, которую устанавливают экспериментальным путем на основании измерения интенсивности линий эталонных образцов.

Так как  $I_{\text{вс}}$  постоянно, то  $I_{\text{оэ}} / I_{\text{вс}}$  зависит только от содержания определяемого элемента. Благодаря этому легко определить его содержание.

В зависимости от степени точности измерений различают полуколичественный и количественный спектральный анализ. Полуколичественный анализ выполняют с помощью приборов, называемых *стилоскопами*. Для количественного анализа применяют более совершенные приборы называемые *стилометрами*. Эти приборы предназначены для визуального наблюдения спектров. Для получения фотографий спектров применяют спектрографы, например ИСП-22, ИСП-28, ИСП-30 и др.

В этом случае для измерения интенсивности спектральных линий спектр исследуемого вещества снимают на фотографическую пластинку. На пластинке видны

линии, степень почернения которых зависит от интенсивности снятых спектральных линий, которая в свою очередь пропорциональна концентрации определяемого элемента. Количественно почернение фотопластинки (плотность почернения) измеряют при помощи специальных оптических приборов *микрофотометров*.

Получив экспериментальные данные измерений интенсивности линий, находят концентрацию определяемого элемента по градуировочной кривой, вычерчиваемой на основании измерения интенсивностей линий эталонных образцов (сравнения данных положения волн с информацией, расположенной в методических таблицах, указывающих на типичные длины волн и спектры химических элементов).

Этот метод дает возможность определять элементарный качественный и количественный состав вещества. Спектральный количественный анализ отличается по сравнению с химическими методами анализа высокой чувствительностью и быстротой выполнения. С его помощью определяют многие элементы, содержание которых не превышает тысячные и десятитысячные доли процента. Одним из преимуществ эмиссионного спектрального анализа является то, что для его осуществления требуется ничтожно малое количество анализируемого вещества (иногда несколько миллиграммов).

**Решаемые задачи:** ознакомление с аппаратурой и методикой полуколичественного определения 32 элементов и количественного определения Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, W, Nb, Ta, Zr, B, Be, Sc, Ti, Pb, Bi, Sn, Mo, Ga, Ge, Zn, Cd, Ag, а также Pd в лаборатории физических методов.

**Порядок выполнения работ:** Лабораторная работа выполняется в два этапа. Первый этап проводится в лаборатории физ. методов в виде экскурсии, где студенты знакомятся с аппаратурой, методикой подготовки образцов, проведения эксперимента, формой представления первичных данных и методик количественного определения состава. Второй этап – самостоятельная работа со справочной литературой.

**Представление результатов:** В виде краткого реферата об эмиссионном спектральном анализе.

**Рекомендуемая литература:** [1], [5], [7]

### **Лабораторное занятие №7**

#### **Тема: «Инфракрасная спектроскопия минералов» 3ч.**

Спектроскопия – это наука о взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, которое дает информацию о самом веществе, атомах и молекулах, составляющих вещество, о его строении и свойствах. Спектроскопия использует весь диапазон электромагнитного излучения, включая гамма-лучи, рентгеновские лучи, инфракрасные лучи, видимые и ультрафиолетовые лучи, микроволновое излучение и радиочастоты

**Цель:** закрепить теоретические и получить практические знания по теме «Инфракрасная спектроскопия минералов». В ходе работы производится ознакомление с ИК-Фурье спектрометром Vertex-70, процедурами регистрации спектров, пробоподготовки. Студенты проводят идентификацию минерала по полученным спектрам поглощения (оптической плотности), выявляют отличия в спектрах близких минеральных видов. В первой половине работы преподаватель объясняет устройство прибора, методы пробоподготовки, знакомит с программным обеспечением. Во второй половине работы студенты самостоятельно работают ИК-спектрами минералов, выданные преподавателем каждому студенту.

**Теоретические основы.** Инфракрасная спектроскопия – раздел спектроскопии, который включает в себя получение и изучение инфракрасных спектров. Она рассматривает взаимодействие вещества с электрическим излучением в инфракрасном спектре: меж красноватым краем видимого диапазона (волновое число  $14000\text{ см}^{-1}$ ) и началом коротковолнового радиодиапазона ( $20\text{ см}^{-1}$ ). Инфракрасная спектроскопия занимается



главным образом, изучением молекулярных спектров испускания, поглощения и отражения, т.к. в инфракрасной области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. Инфракрасная спектроскопия является такой же специфической характеристикой, как отпечатки пальцев человека. По спектрам вещество может быть идентифицировано, если его спектр известен.

#### **Основные способы проведения ИКС:**

- просвечивающая спектроскопия,
- спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения,
- спектроскопия зеркального отражения,
- спектроскопия диффузного отражения.

Оптические спектры молекул получаются при изменении трех видов внутренней энергии молекул: энергии электронов, энергии колебания атомов в молекуле относительно некоторого положения равновесия; энергии вращения всей молекулы, подобно волчку, вокруг своей собственной оси, т. е.  $E = E_{эл} + E_{к} + E_{вр}$

Каждому из этих видов внутренней энергии для молекул данного вещества соответствует свой набор энергетических уровней. Расстояние между уровнями, их количество и относительное расположение полностью определяется строением молекул вещества.

Возбуждая тот или иной вид внутренней энергии молекул. Получают молекулярные спектры: вращательные, колебательные, электронные.

Однако в чистом виде не удается получить электронные и колебательные спектры. Одновременно с возбуждением колебаний атомов изменяется и скорость вращения всей молекулы. Поэтому спектр получается колебательно-вращательным.

Анализ по молекулярным спектрам поглощения основан на использовании закона Бугера-Ламберта-Бера.

Для получения спектров поглощения надо на вещество направить излучение, необходимое для возбуждения того или иного вида внутренней энергии. Возбуждение электронных спектров осуществляется ультрафиолетовым и видимым излучением, колебательные спектры требуют квантов ИК-излучения, вращательные – квантов микроволнового излучения и дальнего ИК-излучения.

В методе ИК-спектроскопии наиболее широкое распространение получило исследование ИК-спектров поглощения, возникающих при прохождении ИК-излучения через вещество. Каждое вещество имеет свой колебательный спектр. Число полос поглощения в спектре, ширина, форма. Интенсивность определяется структурой и химическим составом вещества. Это дает возможность по ИК-спектрам проводить качественный и количественный анализы во всех агрегатных состояниях.

Зависимость интенсивности линий инфракрасного диапазона от концентрации вещества лежит в базе количественного анализа. В основном применяется инфракрасная спектроскопия поглощения, преимуществами которой являются внедрение маленького количества вещества (несколько мг), возможность получения диапазона во всех агрегатных состояниях при различных температурах и давлениях.

#### **Качественный анализ.**

Для проведения качественного анализа проб по инфракрасным спектрам необходимо провести интерпретацию спектра. При этом необходимо сочетание экспериментальных данных с теоретическим расчетом. Изучение инфракрасных спектров вещества в настоящее время проводится двумя методами: выявлением характеристических частот и сравнением спектров веществ со спектрами индивидуальных соединений.

*Метод характеристических частот.* Молекулы, имеющие одни и те же химические группы, часто имеют одинаковые частоты в спектре. Эти частоты называются характеристическими.

Расшифровка инфракрасного спектра производится следующим образом: идентификацию полос поглощения начинают с наиболее сильных и высокочастотных полос

в области валентных колебаний ОН-связи. По таблицам характеристических частот полосы поглощения относят к колебанию конкретной связи. Наличие той или иной связи подтверждают деформационной полосой поглощения, относящейся к данной связи.

*Метод сравнения.* Идентификация неизвестного соединения по инфракрасному спектру осуществляется сравнением его спектра с эталонными спектрами. Для этого необходима обширная картотека эталонных спектров; при этом важнейшим фактором является стандартность условий их регистрации. В настоящее время имеются многочисленные атласы органических и неорганических соединений.

Идентификация веществ по инфракрасному спектру является полностью достоверной только при точном совпадении изучаемого спектра со спектром эталона по положению (частоте), форме и относительной интенсивности всех полос, то есть всей спектральной кривой.

Инфракрасная спектроскопия отражения применяется при исследовании твердых тел, в особенности монокристаллов. Для сильно поглощающих образцов и поверхностных соединений разработан способ нарушенного полного внутреннего отражения.

Инфракрасные диапазоны получают при помощи спектров различных типов, рабочий спектр которых находится в границах так именуемой базовой инфракрасной области ( $300\text{ см}^{-1}$   $4000\text{ см}^{-1}$ ).

Инфракрасная спектроскопия – мощный и экспрессный метод исследования фазового состава и структурных особенностей минералов.

#### **Порядок выполнения ИК спектроскопии**

- приготовить образцы минералов для снятия ИК-спектров;
- снять ИК-спектры выбранных минералов или изучить спектры снятых минералов;
- расшифровать спектры минералов;
- сделать отнесение полос, начиная с области валентных колебаний ОН-связи, затем деформационных колебаний. Найти в спектре полосы, ответственные за SiO-связи;
- найденные полосы поглощения сравнить с картотеккой минералов и определить снятый минерал.

Поглощение света веществом сопровождается переходом системы в более высокоэнергетические состояния. Так как в твердых телах можно в общем случае выделить две подсистемы – ионную и электронную, то различают поглощение света электронами (электронные переходы), и поглощение света ионным остовом (колебательные переходы). В последнем случае поглощение света происходит на частотах, совпадающих с частотами колебаний атомов, ионов или кристаллической структуры, которые располагаются в инфракрасном диапазоне. Количественно поглощение света описывается законом Бугера-Ламберта: Коэффициенты поглощения большинства минералов в инфракрасном диапазоне настолько большие ( $>100$ ), что образцы толщиной 0,1-0,5 мм уже непрозрачны, поэтому для их исследования применяется пробоподготовка. Наиболее распространенным методом пробоподготовки является прессование - приготовление таблеток на основе KBr. Пробу измельчают до порошка размерностью несколько микрометров, и перемешивают с порошком KBr. Смесь формируют в лабораторном прессе при нагрузке, соответствующей 6-8 т, в специальной прессформе с зеркальными поверхностями. Полученная таблетка представляет собой образец с известной стандартной геометрией, при этом потери света на отражение и рассеяние снижаются, так как показатели преломления образца и бромистого калия относительно близки. Анализ проб проводят путем сравнения полученных спектров со спектрами эталонных минералов или химических соединений. Так как сравнение полных спектров является сложной задачей, то проводят выявление отдельных полос поглощения и сравнивают их с полосами поглощения характерными для отдельных минералов или группировок атомов. В спектрах поглощения неорганических веществ, имеющих в своем

составе одинаковые ионы или группы атомов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  и т. д.) в большинстве случаев присутствуют полосы поглощения одинаковой формы на близких, «характеристических» частотах, которые служат их надежным диагностическим признаком.

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет определить состояние воды в минерале, характер изоморфных примесей, степень структурной упорядоченности, отнесение минералов к определенному структурному типу и др. Метод ИКС применяют для определения класса соединений, диагностики минералов, для выявления кристаллохимических особенностей минералов и фазовых переходов, для оценки поверхностного состояния, формы и размеров минеральных частиц.

Инфракрасная спектроскопия применяется для выявления и оценки фаз, содержание которых в руде, горной породе более 1 %, нередко более 5%. Принципиальное достоинство способа пригодность для исследования бесформенных фаз, когда невозможна диагностика рентгенографическими и оптическими способами.

Среди множества задач, решаемых в минералогии с помощью метода ИКС можно назвать определение состава включений, давления в газовой-жидких включениях, определение состава, симметрии дефектов кристаллической структуры, исследование фазовых переходов.

#### ***Решаемые задачи:***

- качественное определение фазового состава – диагностика и идентификация вещества;
- полуколичественное определение фазового состава – анализ смесей;
- определение химического состава – анализ примесей и изоморфных замещений;
- определение координации химических элементов – определение валентности железа, марганца, степени полимеризации кислородных радикалов;
- исследование кристалличности, степени совершенства кристаллической структуры;
- исследование состояния и концентрации воды и ОН группировок в минералах.

***Исходный материал:*** ИК-спектры минералов, таблица результатов измерения спектра оптической плотности образца в инфракрасном диапазоне; эталонные спектры поглощения минералов для определения минерального вида, исследуемого образца

#### ***Порядок выполнения:***

- определить положение максимумов и относительные интенсивности пиков в спектре оптической плотности исследуемого образца;
- определить положение максимумов и относительные интенсивности в эталонных спектрах оптической плотности, построить соответствующую таблицу;
- провести сравнение полученного спектра с эталонными спектрами, проинтерпретировать их отличия;
- оформить таблицу с перечислением выделенных полос поглощения в полученном и эталонных спектрах;
- найти литературные данные по инфракрасному поглощению исследованного минерала, подписать интерпретацию выделенных полос;
- найденные полосы поглощения сравнить с картотекой минералов и определить снятый минерал;
- сравнить полученный спектр со спектром из литературных источников, выявить и объяснить отличия.

***Представление результатов.*** Написать отчет о выполненной работе, в котором приводится характеристика использованной аппаратуры и методика получения спектров поглощения, указав параметры их регистрации, результаты идентификации спектров.

***Рекомендуемая литература:*** [1], [5], [7]

**Лабораторное занятие №8**  
**Тема: «Термический анализ» 2ч.**

**Цель:** ознакомиться с методами качественного и количественного комплексного термического анализа, овладеть навыками работы по подготовке проб для данного вида анализа и приемами расшифровки и описания результатов – термограмм.

**Теоретические основы.** Термический анализ, введенный акад. Курнаковым ..., применяется для диагностики и характеристики многих минералов, руд и горных пород.

Термический анализ (термография) служит для изучения свойств вещества и процессов, происходящих в нем при нагревании или охлаждении по заданной программе. Он производится с помощью специальной аппаратуры, и основным его техническим результатом являются термические кривые – термограммы (кривые нагревания или кривые охлаждения), которые зависят главным образом от химического состава и структуры исследуемого объекта.

Основной метод термического анализа – **Дифференциальный Термический Анализ (ДТА)** – получение кривых нагревания вещества. Метод позволяет выявлять и исследовать фазовые превращения и химические реакции, протекающие в веществе при нагревании или охлаждении, по термическим эффектам, сопровождающим эти изменения. Метод основан на важнейших свойствах вещества, связанных с его химическим составом и структурой, отображающихся на тепловых изменениях вещества при его нагревании или охлаждении.

Наряду с ДТА используют метод исследования вещества и процессов, происходящих в веществе при нагревании с изменением массы, которая называется – **Термовесовой**, или **Термогравиметрический Анализ (ТГА)**. Он дает возможность устанавливать, какие изменения массы (уменьшение или увеличение) происходят в образце при нагревании, и измерять их величину. Результатом этого анализа является термогравиметрическая кривая (термовесовая или кривая изменения массы) – кривая **ТГ**, которая представляет собой график зависимости изменения массы вещества от времени и от температуры.

Одновременно с ДТА и ТГ применяется метод **Дифференциального Термогравиметрического Анализа (ДТГ)** для исследования процессов, протекающих в исследуемом объекте и обуславливающих изменение его массы. Кривая ДТГ регистрирует скорость изменения массы вещества (т.е. скорость протекания реакции) как функцию от времени или температуры внешней среды и является производной от обычной интегральной кривой потери массы вещества (ТГ). Кривая ДТГ способствует интерпретации обычной простой термовесовой кривой ТГ. Она дает возможность получать правильные данные даже в тех случаях, когда две реакции, связанные с потерей массы вещества, следуют близко одна за другой или частично перекрывают одна другую, а также, когда реакции протекают при чередующихся больших и малых изменениях массы.

Изменение массы пробы фиксируется с использованием термогравиметрических приборов. Аналитические работы выполняются на приборе термический анализатор **Diamond**. Прибор позволяет проводить определение термических характеристик горных пород и минералов (массой 10-20 мг и выше) в диапазоне температур 25-1500<sup>0</sup>С.

Наиболее перспективно применение этих методов для исследования тонкодисперсных минералов, входящих в состав глин, бокситов, зоны окисления руд и коры выветривания. Особенно успешен термический анализ в сочетании с рентгеновским, электронно-микроскопическим и кристаллооптическим методами.

Термический анализ минералов и горных пород позволяет определить температуры химических реакций, в которые вступают минералы изучаемой породы, и которые индивидуальны для каждого минерала. На основе результатов наблюдений может быть осуществлена диагностика минералов, слагающих горную породу и, учитывая массовые эффекты реакций, рассчитан ее количественный минеральный состав. Классический

комплексный термический анализ основан на совместном измерении теплового и гравитационного эффектов химических реакций, изучение зависимости которых от температуры нагревания позволяет построить кривые ДТА и ТГ, соответственно. Совместная интерпретация термических эффектов, фиксируемых обеими кривыми, позволяет интерпретировать их химическую природу, а на ее основе осуществлять минералогический анализ.

Порядок проведения эксперимента

1. Подготовка и взвешивание пробы на аналитических весах (30мг).
2. Поместить навеску материала в корундовый тигель и произвести уплотнение порошка
3. Проведение эксперимента на приборе (скорость нагрева и интервал температур (10 °С в минуту от 20 до 1100 °С) и тоже самое для охлаждения от 1100 до 400 °С;
- 4) Запись результатов ДТА и ТГ.

**Решаемые задачи:** провести качественный и количественный комплексный термический анализ известняка и рассчитать в нем содержание основных составляющих минералов.

**Исходный материал:** кривые ДТА и ТГ в бумажном формате.

**Лабораторное обеспечение:** не требуется

**Порядок выполнения.** На кривой ДТА сделать отметки температур начала, максимума и завершения термических эффектов; На кривой ТГ сделать отметки по ступеням потери массы с учетом данных кривой ДТА5.

Провести первоначальную расшифровку: а) определить экзо- или эндонаправленность эффектов на кривой ДТА; б) по направленности и величине эффектов, по особенностям этих эффектов (фактор формы, уровень начала и завершения эффектов и т.д.) определить, какие процессы определяют эти эффекты (дегидратация, выгорание органики, плавление, полиморфные переходы и т.д.). Провести полуколичественный анализ результатов и рассчитать содержание минералов по данным термогравиметрии: а) используя данные о термических эффектах, определить температурные интервалы протекающих процессов, а если они сопровождаются потерями массы, то определить, каковы эти потери в % от исходной навески; б) зная о механизме протекающих при нагревании процессов, нужно сначала составить схемы протекающих реакций, а затем по соотношению масс определить долю потерь массы в каждой реакции, и далее, зная потери в этой области температур, по пропорции установить, сколько исходного компонента содержалось в исходной пробе; в) проделав описанные вычисления для каждой ступени потерь массы, нужно составить таблицу содержания основных компонентов в исследуемом материале.

**Представление результатов:** итоговый отчет должен содержать список минералов с указанием их диагностических термических свойств и таблицу с указанием процентных соотношений минералов в пробе.

**Рекомендуемая литература:** [1], [4], [9]

### **Лабораторное занятие №9**

**Тема: «Люминесценция минералов и её использование при диагностике и промышленном обогащении руд» 4ч**

**Цель:** закрепление теоретических знаний, полученных в курсе «Методы исследования вещественного состава природных объектов» и знакомство на практике с методами люминесцентного анализа

**Теоретические основы.** Люминесценцией называют неравновесное излучение, избыточное по отношению к тепловому излучению тела, после возбуждения продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний ( $\tau \sim 10-10^9$ ). В зависимости от способа возбуждения выделяют несколько видов

люминесценции, различающихся также характером физических процессов, протекающих в минерале:

фотолюминесценция – возбуждение производится электромагнитным излучением оптических частот;

катодолюминесценция – возбуждение осуществляется за счет энергии падающих электронов;

радиолюминесценция – возбуждение возникает под действием различных видов радиоактивного излучения;

хемилюминесценция – возбуждение возникает за счет энергии химических реакций;

термолюминесценция – свечение, возникающее при нагревании;

триболюминесценция – свечение, возникающее при трении.

Разные виды люминесценции требуют для своего изучения различной аппаратуры и позволяют получать разные данные о составе и структуре минерального вещества. Наиболее широко распространены фото- и термолюминесценция из-за относительной простоты интерпретации получаемых данных и их применения для решения практических задач, не требующих сложной и дорогой аппаратуры. Для исследования люминесцентных свойств радиоактивных минералов, а в частности минералов урана в основном используют метод фотолюминесценции. Фотолюминесцентные свойства урановых минералов хорошо изучены в длинных волнах с  $\lambda \sim 300\text{--}400$  мкм. Короткие ультрафиолетовые лучи возбуждают еще более яркую фотолюминесценцию урановых минералов, затушевывая при этом оттенки спектра люминесценции.

**Решаемые задачи:** исследование минералов в ультрафиолетовых лучах с помощью люминоскопов ЛСП-101, «Шеелит»

**Исходный материал:** минералы с характерными цветами интерференции, вторичные минералы урана, минералы гр. шеелита и др.:

**Лабораторное обеспечение:** люминоскоп «Шеелит», переносная ультрафиолетовая лампа.

**Порядок выполнения работы:** 1 этап. Знакомство с методами люминесцентного анализа. 2 этап. Исследование минералов методом фотолюминесценции в ультрафиолетовых лучах. Для исследования берутся различные вторичные минералы урана, шеелит, органические вещества, денежные знаки, которые исследуются в пучке ультрафиолетового света, получаемого с помощью люминоскопов и ультрафиолетовых ламп. Исследуются минералы с характерными цветами интерференции: шрекингерит, отенита, уранофан. После просмотра минералов с характерным спектром люминесценции самостоятельно исследуются фракции шлихов/протолок. При наличии минералов с фотолюминесцентными свойствами дается их характеристика: по цвету спектра люминесценции (голубовато-зеленый, желтовато-зеленый, желтый и т.д.) и по интенсивности люминесценции (очень сильная, сильная, умеренная, слабая, очень слабая, отсутствует).

**Представление результатов:** в форме отчета, содержащего методические основы люминесцентных методов, описание проводимых операций и характеристика фотолюминесцентных свойств исследованных веществ.

**Рекомендуемая литература:** [1], [4], [10]

### **Лабораторное занятие №10**

#### **Тема: Контрольная работа «Специальные методы минералогических исследований».2ч**

Студенты должны ответить на 2 теоретических вопроса.

Для выполнения контрольной работы студенты должны

*знать:*

- физические основы методов исследования,
- области применения,
- способы интерпретации получаемых результатов,
- приёмы и методы подготовки образцов и препаратов.

уметь:

- составлять схемы отбора проб;
- составлять схемы выделения минералов из руд и пород;
- интерпретировать результаты локального рентгеноспектрального анализа (рассчитывать кристаллохимические формулы, определять набор элементов для выполнения растровых картин их распределения в минеральной ассоциации).

Студенты должны ответить на 2 вопроса:

1. Методы, используемые для диагностики минералов.
2. Гравитационные методы разделения минералов.
3. Локальный рентгеноспектральный анализ (электронно-зондовый микроанализ) – аналитические характеристики и преимущества метода. Количественный локальный рентгеноспектральный анализ – возможности и область применения.
4. Основные методы, используемые для изучения структуры минералов.
5. Схема первичной подготовки проб к исследованию с последующим выделением минералов.
6. Рентгеноструктурный анализ (физическое явление, лежащее в основе рентгеноструктурного анализа кристаллических веществ, схема взаимодействия рентгеновских лучей с кристаллом, уравнение Брегга-Вульфа, объекты и задачи рентгеноструктурного анализа).
7. Методы, используемые для исследования химического состава минералов.
8. Механические способы дезинтеграции руд и пород (типы оборудования, характеристики дробления, достоинства – недостатки). Факторы, воздействующие на материал пробы при механических способах дезинтеграции.
9. Эмиссионный спектральный анализ. Характеристика метода. Типы спектров. Механизм излучения света атомом (эмиссионный спектральный анализ).
10. Главные задачи при отборе и подготовке пробы к анализу. Примеры способов пробоотбора.
11. Порошковая рентгенография минералов (физическая основа метода). Основные объекты и методы. Способы фиксирования дифракционных картин.
12. Расчёт кристаллохимической формулы минерала по данным микрозондового анализа.
13. Магнитные и электромагнитные методы сепарации.
14. Задачи, решаемые с помощью локального рентгеноспектрального анализа.
15. Люминесценция – физическая природа явления и типы процессов.
16. Электрические методы сепарации.
17. Иммерсионный метод. Способ Беке.
18. Лауэграмма (определение, способ получения, решаемые задачи).
19. Цели и объекты минералогических исследований. Основные виды образцов (препаратов), используемых в минералогических исследованиях.
20. Полуколичественный спектральный анализ
21. Применение люминесценции при изучении и переработке минерального сырья.
22. Инфракрасная спектроскопия – (физическая основа метода, методы и задачи, решаемые с помощью ИКС).
23. Подготовка (типы) образцов для ИКС.
24. Расчёт кристаллохимической формулы минерала по данным микрозондового анализа.

*Рекомендуемая литература:* [1-10].



## ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная:

1. Булах А.Г. Общая минералогия. С-Пб.: СПбГУ, 1999. - 356с.
2. Панова, Т.В. Современные методы исследования вещества: электронная и оптическая микроскопия : [16+] / Т.В. Панова ; Министерство образования и науки РФ, Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского. – Омск : ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, 2016. – 80 с. : табл., схем., ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=563044>
3. Сазонов, А.М. Оптическое определение порообразующих минералов / А.М. Сазонов, Т.В. Полева, Н.А. Некрасова ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Сибирский Федеральный университет. – Красноярск : СФУ, 2017. – 100 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497514> – Библиогр.: с. 96. – ISBN 978-5-7638-3768-1. – Текст : электронный.
4. Современные методы структурного анализа веществ / М.Ф. Куприянов, А.Г. Рудская, Н.Б. Кофанова и др. ; Федеральное агентство по образованию Российской Федерации, Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет". – Ростов-на-Дону : Издательство Южного федерального университета, 2009. – 288 с. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=241003> (дата обращения: 11.11.2019). – Библиогр. в кн. – ISBN 978-5-9275-0653-8. – Текст : электронный.
5. Спектральные методы анализа / Е.В. Пашкова, Е. Волосова, А.Н. Шипуля и др. ; Министерство сельского хозяйства РФ, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Ставропольский государственный аграрный университет. – Ставрополь : Ставропольский государственный аграрный университет, 2017. – 56 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=485007>– Библиогр.: с. 44-45. – Текст : электронный.
6. Созинов, С.А. Структурные методы исследования кристаллов / С.А. Созинов, Л.В. Колесников. – Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2012. – 108 с. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=232740>– ISBN 978-5-8353-1284-9. – Текст : электронный.
7. Кириллова, Е.А. Методы спектрального анализа / Е.А. Кириллова, В.С. Маряхина ; Министерство образования и науки Российской Федерации. – Оренбург : Оренбургский государственный университет, 2013. – 105 с. : табл. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=258856> – Текст : электронный.

### Дополнительная:

8. Филимонова Н.И., Методы исследования микроэлектронных и наноэлектронных материалов и структур: сканирующая зондовая микроскопия : учеб. пособие / Филимонова Н.И. - Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. - 134 с. - ISBN 978-5-7782-2158-1 - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785778221581.html>
9. Комплексное использование минеральных ресурсов [Электронный ресурс] / Зильбершмидт М.Г. - М. : МИСиС, 2016. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785876239471.html>
10. Сальникова, Е.В. Инструментальные методы анализа. Теоретические основы и практическое применение / Е.В. Сальникова, Т.Г. Мишукова ; Министерство

образования и науки Российской Федерации, Оренбургский Государственный Университет. – Оренбург : ОГУ, 2017. – 122 с. : схем., табл. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=481799> (дата обращения: 11.11.2019). – Библиогр.: с. 116. – ISBN 978-5-7410-1725-8. – Текст : электронный.