

**ZASTOSOWANIE ABSORPCYJNEJ SPEKTROSKOPII W  
PODCZERWIENI W MINERALOGII I PETROGRAFII**

## STRESZCZENIE

Spektroskopia w podczerwieni służy do rozpoznawania minerałów i w pośredni sposób skał już od ponad 30 lat. Metoda ta jest czuła zarówno dla podstawowych minerałów skałotwórczych takich jak krzemiany, węglany czy siarczany jak również dla minerałów wtórnych stanowiących produkty przeobrażeń [4]. Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni (ang. *IR Spectroscopy*) wykorzystuje zjawisko selektywnej absorpcji promieniowania podczerwonego przez różne substancje. Absorpcja zachodzi wtedy, gdy częstość drgań promieniowania podczerwonego jest równa częstości drgań własnych atomów lub ich ugrupowań koordynacyjnych.

Ten rodzaj spektroskopii znajduje swoje zastosowanie w identyfikacji minerałów na podstawie analizy specyficznych ugrupowań molekularnych. Ponadto identyfikuje strukturę minerałów, przemiany fazowe, określa pozycje protonów w minerale. Metodę tę stosuje się do analizy chemicznej faz gazowej i ciekłej, a także analizy strukturalnej związków organicznych i nieorganicznych.

## WSTĘP

Spektroskopia w podczerwieni obejmuje widmo promieniowania elekroomagnetycznego z zakresu między obszarem widzialnym a obszarem mikrofalowym, tzn. między  $14300$  a  $200\text{ cm}^{-1}$  ( $0,7 - 50\text{ }\mu\text{m}$ ). Absorpcja promieniowania podczerwonego powoduje zmiany energii rotacyjnej, oscylacyjnej, translacyjnej i elektronowej cząsteczki [5]. Związki chemiczne zwykle absorbują promieniowanie podczerwone w stosunkowo wąskim zakresie a ich widma są na tyle jednoznaczne, że porównanie widm IR dwóch substancji jest znakomitym testem ich identyczności.

Metodą ściśle powiązaną ze spektroskopią w podczerwieni jest oparta na zjawisku polaryzowalności substancji spektroskopia Ramanowska. Widmo Ramana jest widmem rozproszenia wiązki promieniowania elektromagnetycznego najczęściej z obszaru widzialnego lub nadfioletu. Intensywność promieniowania rozproszonego jest od czterech do ośmiu rzędów wielkości mniejsza niż intensywność promieniowania wzbudzającego, aby więc uzyskać mierzalny strumień fotonów rozproszenia ramanowskiego musimy stosować do wzbudzania bardzo silne źródła promieniowania i bardzo czułe układy detekcyjne. Jest to przyczyną wprowadzania do badań laserów. Otrzymane widmo jest oparte na zależności rozproszonego promieniowania od częstości. Podczas pomiaru skierowuje się wiązkę promieniowania monochromatycznego na badaną substancję pod kątem  $90^\circ\text{C}$  co zapobiega odbiciu światła. W celu otrzymania dobrego widma badane substancje powinny być optycznie jednorodne (nie mętne) bezbarwne i niefluoryzujące. Barwność substancji może przeszkadzać jeśli obszar wzbudzania pokrywa się z pasmem absorpcji elektronowej ponieważ rozproszone promieniowanie zostaje pochłonięte w próbce i nie dociera do detektorów. Metoda ta

pozwała na badanie śladowych ilości substancji jednak wymaga jak większość metod spektroskopowych drogiej aparatury pomiarowej [5].

## ZASTOSOWANIE METOD IR W BADANIACH MINERAŁÓW

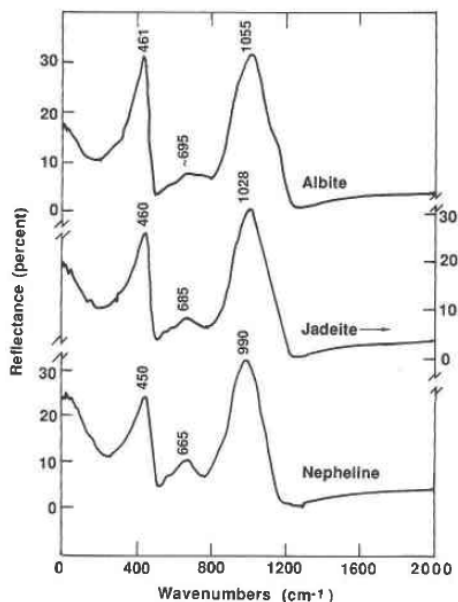
Chęć poznania struktur szkliv krzemianowych i stopów doprowadziła do wielu badań spektroskopowych. Stopień uporządkowania przestrzennego utworów takich jak szkliwa krzemianowe czy glinokrzemianowe jest nieraz wielokrotnie niższy niż stopień uporządkowania minerałów, będących ciałami w pełni krystalicznymi. Fakt ten wymusza w badaniach substancji o budowie szklistej, użycia metod spektroskopowych, niezwykle czułych na istnienie domen (obszarów) o minimalnym stopniu uporządkowania. Jak pokazują wyniki funkcji termodynamicznych - należy stosować kompletne widma oscylacyjne w zakresie dalekiej (zakres widma:  $750-100\text{ cm}^{-1}$ ) i średniej podczerwieni (zakres widma:  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ ) [1].

Zaobserwowane drgania oscylacyjne w strukturach glinokrzemianowych szkliv metodą spektroskopii w podczerwieni są efektem funkcji chemicznych, tj. ładunku jonowego i masowego, oraz parametrów strukturalnych tj. długości wiązań chemicznych, kątów pomiędzy wiązaniami, liczby koordynacyjnej.

Spektroskopia w dalekiej podczerwieni została zastosowana w celu wykazania ruchów modyfikacyjnych w alkalicznych szklivach krzemianowych, fosforanowych i boranowych. Przy wykorzystaniu tej metody zbadano środowiska strukturalne sodu w wybranych szklivach.

Porównano widma dwóch wybranych serii szkliv systemu  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . W pierwszej serii, wzdłuż  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , sód wchodzi w stop jako kation modyfikujący powodując powstanie formacji niepomostowego tlenu oraz stopniowo depolimeryzując strukturę. Natomiast w serii drugiej,  $\text{SiO}_2-\text{NaAlO}_2$  łączy się z fazami odpowiadającymi składem fazom mineralnym: albitu ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), jadeitu ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) oraz nefelinu ( $\text{NaAlSi}_4\text{O}_4$ ). Wszystkie szkliwa mineralne są w pełni spolimeryzowane z  $\text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$  podstawiającymi się za  $\text{Si}^{4+}$ . W tym glinowym stopie, sód pełni funkcję kationu kompensującego ładunek i wchodzi w interstycje sieci tetraedrycznej, obok glinu o czterokrotnej koordynacji.

Widma albitu, jadeitu oraz nefelinu są zdominowane przez piki w okolicach 1000 oraz  $450\text{ cm}^{-1}$ . Ta zmienność widmowa jest spowodowana zamianą krzemu i glinu w strukturze (Si:Al). Obserwuje się słaby pik przy  $650\text{ cm}^{-1}$ , poniżej  $300\text{ cm}^{-1}$  nie pojawiają się dobrze zdefiniowane odbicia (Fig. 1).



**Fig. 1.** Widmo IR albitu, jadeitu i nefelinu (źródło: Merzbacher et al., 1988)

Przeprowadzone analizy Kramersa-Kroninga wykazały, że w zakresie dalekiej podczerwieni funkcja strat dielektrycznych jest interpretowana jako zmiany w środowisku strukturalnym sodu. W oparciu o silne, pozytywne korelacje liniowe pomiędzy wartością szczytową pików i zawartością sodu, obserwowany w dalekiej podczerwieni pik jest przypisany do drgań jonów sodu. Sód pojawia się w zakresie  $85\text{ cm}^{-1}$  w widmach wszystkich w pełni spolimeryzowanych szklów. Energia drgań wzrasta z depolimeryzacją, do  $150\text{ cm}^{-1}$  dla najbardziej zdepolimeryzowanych szklów, ze względu na stopniowe niszczenie tetraedrycznych struktur.

Obserwowane maximum w widmie szkliwa albitu zgadza się z niską częstotliwością linii Ramana. Podobne częstotliwości drgań w zakresie dalekiej podczerwieni dowodzą, iż jony sodu pojawiają się w podobnych środowiskach we wszystkich trzech szklach mineralnych.

Zadanie zostało potwierdzone przez bezpośredni związek pomiędzy zawartością sodu a intensywnością pików. W pełni spolimeryzowanym szkliwie wzdłuż połączeń  $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_4$  liczba modyfikatorów sieciowych się zmienia ale środowisko otaczające każdy jon sodu jest takie samo. W prostych szklach serii  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  depolimeryzacja wzrasta wraz z dodanym  $\text{Na}_2\text{O}$ , co prowadzi do stopniowego rozpadu struktury tetraedrycznej wokół jonów sodu oraz wzrostu drgań oscylacyjnych. Wyniki tego badania zgadzają się z modelem strukturalnym, w którym kation sodu pełni rolę „kompensatora” ładunków i/lub „modyfikatora” struktury szkliwa z  $\text{Na/Al} > 1$  [1].

W celu zbadania zmian w strukturze dla serii sodowych szklów glinokrzemianowych i wybranych minerałów posłużyło widmo Ramana [2]. Zostało porównanych pięć szklów – między innymi sodowe szkliwo trójkrzemianu oraz szkliwo o składzie albitu. Wąskie pasmo w  $495\text{ cm}^{-1}$  oraz nieco szersze w  $595\text{ cm}^{-1}$  mogą być związane z ramanowskimi aktywnymi „defektami”, które zaobserwowano w krzemianowym ciele szklistym. Obserwacje wskazują na ogólny wzrost tetraedrycznych polimeryzacji i losowe włączenie glinu w punkty sieci tetraedrycznej. Z porównania ramanowskich widm mulitu (który zawiera ugrupowania potrójne  $(\text{Si, Al})_3\text{O}_{10}$ ) z silmanitem (nie

zawierającego ugrupowań potrójnych) wynika, że pasma 418 i 1200  $\text{cm}^{-1}$  obecne w mulicie nie występują w silimanicie. Zakładając, że te "dodatkowe" pasma występują ze względu na powyższe ugrupowania w mulicie, należy stwierdzić, że podobne grupy nie istnieją w żadnym z badanych szkliw. Jeśli te "dodatkowe" pasma w mulicie nie są spowodowane obecnością wspomnianych grup, nie można zatem wyciągnąć takiego wniosku [2].

Widmo Ramana otrzymano również dla krystalicznego anortytu (An), wapniowego piroksenu Tschemark (CaTs), gehlenitu (Geh) i szkliw  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (An),  $\text{CaAlAlSiO}_6$  (CaTs)  $\text{Ca}_2\text{AlAlSiO}_7$  (Geh) [3]. Niewielki brak uporządkowania Si-Al w anortycie jest spowodowany obecnością słabych antysymetrycznych drgań rozciągających Si-O-Si w jego widmie. Widmo szkliwa o składzie anortytu bardzo przypomina widmo krystalicznego anortytu.

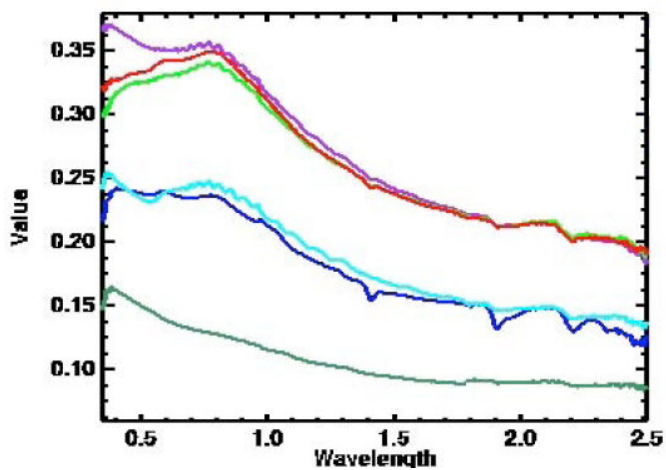
Ta korelacja wskazuje, że szkliwo anortytu składa się z przypadkowej sieci cztero-członowych pierścieni  $\text{TO}_4$  o budowie tetraedrycznej (gdzie T = Si lub Al). Widma szkliw CaTs i Geh nie przypominają widm ich kryształów.

W widmie szkliwa CaTs drgania  $\nu_s(\text{T-O-T})$  ( $\nu_s$  – widma drgań symetrycznych) pojawiają się na niższej częstotliwości ( $\sim 564 \text{ cm}^{-1}$ ) niż drgania  $\nu_s(\text{T-O-T})$  dla sieci krystalicznej CaTs ( $651 \text{ cm}^{-1}$ ). Drgania  $\nu_{as}(\text{T-O-T})$  ( $\nu_{as}$  – widma drgań antysymetrycznych) występujące w częstotliwościach 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  występują również na niższych częstotliwościach i są stosunkowo silniejsze niż  $\nu_{as}(\text{T-O-T})$  w szkliwie o składzie anortytu. Niższa częstotliwość  $\nu_{as}(\text{T-O-T})$  występuje ze względu na wzrost w Al / Si w od 1 do 2 w szkliwie CaTs. Wzrost intensywności drgań  $\nu_{as}(\text{T-O-T})$  wynika z obecności niepomostowych atomów tlenu. Obecność wolnych jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i prawdopodobnie mała ilość  $\text{Al}^{3+}$  w sześciokrotnej koordynacji, jest odpowiedzialna za niepomostowe atomy tlenu w szkliwie.

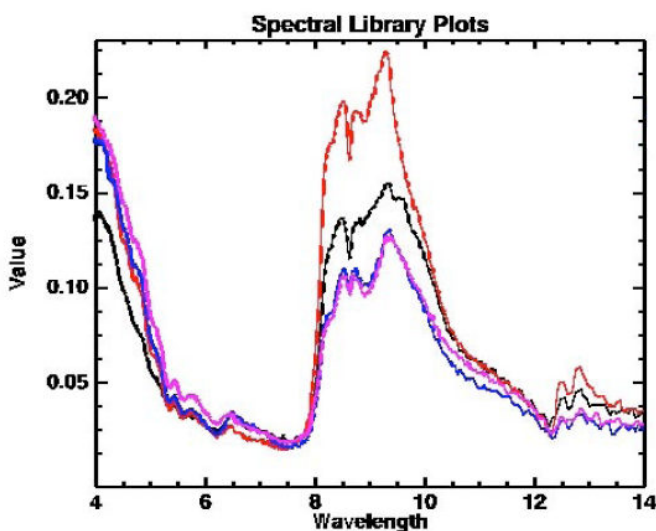
W widmie szkliwa o składzie Geh drgania  $\nu_s(\text{T-O-T})$  pojawiają się na niższej częstotliwości ( $552 \text{ cm}^{-1}$ ) od częstotliwości krystalicznego gehlenitu ( $626 \text{ cm}^{-1}$ ). Zmiana w kierunku niższych częstotliwości w widmie szkliwa o składzie gehlenitu wskazuje, że większość jonów  $\text{Al}^{3+}$  jest tetraedrycznie skoordynowanych i działają jako „twórcy” sieci. Silny pik o częstotliwości  $\sim 896 \text{ cm}^{-1}$  w widmie szkliwa o składzie gehlenitu przypisany jest obecności znacznej ilości  $\text{SiO}_4^{-4}$  w sieci szkliwa. Struktura szkliwa o składzie gehlenitu jest zatem wysoce spolimeryzowana z  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  obecnych w sieci. 0.33 niepomostowego tlenu w sieci (Si-Al), zgodnie z regułami stechiometrii szkliwa do skompensowania ładunków  $\text{Ca}^{2+}$ , istnieje w formie grup  $\text{SiO}_4^{-4}$  [3].

Nie wszystkie próbki skał, pochodzących z wierceń, da się rozpoznać makroskopowo. By dokonać szczegółowego rozpoznania „odwierconego” materiału należy poddać go badaniu mikroskopowemu, co wymaga preparacji płytek cienkich, bądź też wykonać analizy XRD, co również wiąże się z czasochłonną preparatyką [4]. Na pomoc przychodzi tutaj metoda spektroskopii w podczerwieni, dzięki której możliwym jest szybka analiza geologicznych i litologicznych formacji, identyfikacja stref przeobrażeń hydrotermalnych, rozpoznanie obecności pęczniejących minerałów

ilastych (smektyt, bentonit) oraz produktów przeobrażeń, a także wynalezienie powiązań stratygraficznych pomiędzy formacjami rozdzielonymi uskokami. Naukowcy z Uniwersytetu w Nevadzie poddali badaniom w podczerwieni 6 próbek pochodzących z wierceń: trzech próbek bazaltów i trzech próbek tufów. Sporządzono widma z zakresu 0,4 – 2,5  $\mu\text{m}$  (ASD - Analytical Spectra Devices) oraz 2-15  $\mu\text{m}$  (FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Większość próbek wykazało podobne cechy w obu metodach. Charakterystycznymi cechami, które zostały potwierdzone przez widma krótkofalowe dla próbek bazaltowych jest nachylenie w okolicach pików 0,8  $\mu\text{m}$ . Ponadto piki 1,4, 1,9, 2,2 świadczą o obecności w próbkach minerałów ilastych (montmorylonitu, illitu). Analiza FTIR ukazuje, iż wąski pik 9,3  $\mu\text{m}$  należy do montmorylonitu. Ponadto, piki 8  $\mu\text{m}$ , 8,6  $\mu\text{m}$ , 12  $\mu\text{m}$  oraz 13  $\mu\text{m}$  dowodzą obecności kwarcu. Obecność amfiboli, piroksenów i biotyту może przyczyniać się do kształtu „skrzydłowego” widma pomiędzy pikami 10  $\mu\text{m}$  i 12  $\mu\text{m}$  (Fig. 2, Fig. 3).



**Fig. 2.** Widma IR (ASD) sześciu próbek. Cechy pojawiające się w okolicach pików 1,4, 1,9 oraz 2,2  $\mu\text{m}$  wskazują na zróżnicowane stopnie przeobrażeń minerałów ilastych (niebieski, błękitny, szary – próbki bazaltów; fioletowy, czerwony, zielony - tufy).



**Fig. 3.** Widma IR (FTIR). Pik w okolicach 9,3  $\mu\text{m}$  jest związany z montmorillonitem. Bardzo wąski pik – 8,6  $\mu\text{m}$  jest wynikiem obecności kwarcu (czarny, czerwony – próbki bazaltów, niebieski, fioletowy - tufy).

Uzupełnianie się tych dwóch metod prowadzi do eliminacji błędów, a tym samym do dokładniejszych wyników badań. Te same badania są tego najlepszym przykładem. W próbkach stwierdzono dodatkowo przesunięcia w niektórych minerałach ilastych w analizach FTIR, w wyniku czego ustalono, iż minerałem obecnym w tychże próbkach jest saponit, a nie tak jak wcześniej wykazało widmo ASD montmorylonit [4].

## ZAKOŃCZENIE

Metoda spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni IR jest niezwykle przydatnym narzędziem w badaniach struktur minerałów. Pozwala śledzić reakcje wzajemnych podstawień pierwiastków w strukturach sieci krystalicznej. Metoda IR jest stosowana zarówno by wykazać ruchy modyfikacyjne w alkalicznych szklach krzemianowych, fosforanowych i boranowych jak również do badań zmian w strukturze glinokrzemianów, co wykazało, iż budowa krystalicznego anortytu niewiele różni się od budowy szkliska o składzie anortytu. Jak się okazuje, metoda ta została doceniona również w analizach próbek pochodzących z wierceń. Na potrzeby prac terenowych przyrządy są przenośne oraz mogą działać na zasilaniu bateryjnym, co jest znakomitą dogodnością podczas dokonywania pomiarów spektralnych w terenie. Monitorowanie w ten sposób zwiercin oraz rdzeni wiertniczych pozwala na szybką oraz dokładną identyfikację wierconych skał [4].

Wyżej zacytowane artykuły wskazują, iż interpretacje poszczególnych widm spektroskopowych czasami mogą prowadzić do zróżnicowanych wniosków, nie zawsze ze sobą zgodnych, a to wymaga przeprowadzenia uzupełniających badań.

## SŁOWA KLUCZE:

Spektroskopia Absorpcyjna w Podczerwieni, IR, Infrared Spectroscopy, widmo Ramana, Spektroskopia ramanowska, mineralogia, minerał, skała,

## LITERATURA:

1. Merzbacher I. Celia, White B. William, (1988): **Structure of Na in aluminosilicate glasses: A far-infrared reflectance spectroscopic study**, *American Mineralogist* v. 73, p. 1089-1094
2. McKeown D.A., Galeener F.L., Brown Jr G.E., (1984): **Raman studies of Al coordination in silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals**
3. Sharma K. Shiv, Simons Bruno, H.S. Yoder Jr, (1983): **Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states**, *American Mineralogist* v. 68, p. 1113-1125
4. Calvin Wendy M., Chris Kratt, James E. Faulds, (2005): **INFRARED SPECTROSCOPY FOR DRILLHOLE LITHOLOGY AND MINERALOGY**, Thirtieth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford
5. Tarsa Monika, Spektroskopia w podczerwieni, Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum, Katedra Chemii Organicznej