

W. Sofińska-Chmiel

*UMCS, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031
Lublin.*

T. Okholina

Narodowa Akademia Nauk Ukrainy, Instytut Nauk Geologicznych, O. Honchar Str. 55-b, 01054 Kyiv.

P. Malinowska

*UMCS, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031
Lublin.*

H. Kuzmanenko

Narodowa Akademia Nauk Ukrainy, Instytut Nauk Geologicznych, O. Honchar Str. 55-b, 01054 Kyiv.

M. Drewniak

*UMCS, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031
Lublin.*

R. Keller

*UMCS, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031
Lublin.*

O. Remezova

Narodowa Akademia Nauk Ukrainy, Instytut Nauk Geologicznych, O. Honchar Str. 55-b, 01054 Kyiv.

IDENTYFIKACJA CHEMICZNA KWARCU - MINERAŁU O SZEROKIM ZASTOSOWANIU

Abstrakt: W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań identyfikacji chemicznej kwarcu mlecznego z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, spektroskopii w podczerwieni FTIR oraz dyfrakcji rentgenowskiej. Wszystkie z zaprezentowanych metod badawczych okazały się skutecznym narzędziem do identyfikacji tego minerału.

Wprowadzenie: Kwarc jest to jeden z najpospolitszych minerałów występujących w skorupie ziemskiej. Posiada wzór chemiczny SiO₂. Występuje w wielu odmianach barwnych jak na przykład niebieska, biała, żółta czy fioletowa. W niniejszej pracy badania przeprowadzono z wykorzystaniem kwarcu mlecznego. Jest to odmiana kwarcu charakteryzująca się barwą mlecznobiałą. Wyróżnia się wśród nich kryształy prześwietlające i nieprzezroczyste. Kwarc mleczy jest głównie wykorzystywany do wyrobu szkła [1].

W warunkach stanu wojny na Ukrainie znacząco rośnie zapotrzebowanie na surowce do produkcji przemysłu szklarskiego. W związku z tym pojawia się problem z zaopatrzeniem w wysokiej jakości surowce szklarskie w celu zwiększenia ilości produkcji szkła.


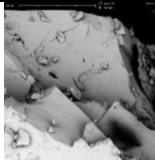
Surowce zawierające kwarc szklisty są rozprowadzane we wszystkich geostrukturalnych regionach Ukrainy, gdzie odkryto ponad 100 złóż. Najbardziej obiecujące są obszary depresji Dnieprowsko-Donieckiej i Donieckiej struktury fałdowej, gdzie osady związane są z osadami oligoceńskiego świata bereckiego, płyta Wołyńsko-Podolska – z osadami formacji kwarcowo-neogenicznej wczesnej epoki tortoniu, oraz Tarcza Ukraińska - z kontynentalnymi formacjami czwartorzędowymi. Pojedyncze osady występują w strukturze fałdów Krymskich i są związane z sedymentacją formacji górnoplioceniowej. W zakarpackiej depresji międzygórskiej i strukturach górskich Karpat rozwijają się liparyty epoki neogenu, które mogą być również wykorzystywane do produkcji szkła [3].

Stanowy bilans zasobów mineralnych Ukrainy odnotowuje 41 złóż przemysłu szklarskiego, w tym 1 złóż w trakcie eksploatacji. Z ogólnej liczby depozytów uwzględnionych w bilansie państwa, 25 depozytów nie jest obecnie opracowywanych. Najwięcej rezerw wysokiej jakości piasków szklanych koncentruje się w: Lwowie (12,71 %), Doniecku (11,44%), Zaporozżu (8,53%), Czernihowie (7,96%) i Charkowie (2,12%). Ostatnie cztery regiony są pod częściową okupacją lub pod ciągłym ostrzałem. Dlatego też, aby w okresie powojennym zapewnić Ukrainie wysokiej jakości piasek szklany, konieczne jest opracowanie skutecznej i taniej metody jego identyfikacji, którą podajemy poniżej.

Poza zastosowaniami kwarcu w wojsku i lotnictwie, minerał ten wykorzystywany jest do celów komunikacyjnych, nawigacyjnych i w różnego rodzaju sensorach. W badaniach i metrologii minerał ten używany jest w zegarach atomowych, astronomii i geodezji, śledzeniu toru lotu statku kosmicznego i astronawigacji. W przemyśle stosuje się go do celów komunikacji, telekomunikacji, lotnictwa, nawigacji, w systemach komputerowych, wyświetlaczach czy modemach. Kwarc używany jest też do celów komercyjnych w zegarkach czy zegarach, komputerach, rozrusznikach serca, grach i zabawkach, komputerach domowych czy w systemach telewizji kablowej [2]. Tak szerokie zastosowanie sprawia, iż zasadne jest poszukiwanie skutecznych metod badania i identyfikacji tego minerału.

Część eksperymentalna: Do badań wykorzystano komercyjnie zakupioną próbkę kwarcu mlecznego. W tabeli 1 przedstawiono zdjęcia badanej próbki.

Charakterystyka badanej próbki kwarcu mlecznego.

Nazwa	Wzór chemiczny	Zdjęcie	Obraz SEM
Kwarc	SiO ₂		

Badania wykonano techniką spektroskopii FTIR, spektroskopii Ramana oraz dyfrakcji rentgenowskiej XRD.

Spektroskopia Ramana. Spektroskopia Ramana jest techniką polegającą na pomiarze promieniowania rozproszenia Ramana, tj. nieelastycznego rozpraszania fotonów. Technika ta znajduje zastosowanie między innymi w identyfikacji substancji organicznych oraz nieorganicznych. Badania spektroskopowe próbki kwarcu wykonano z wykorzystaniem mikroskopu ramanowskiego ViaReflex firmy Renishaw.

Badaną próbkę umieszczono na szkiełku mikroskopowym a następnie wprowadzono do komory mikroskopu. Za pomocą podglądu próbki poprzez odpowiednie ustawienie stolika XYZ wybrano miejsce z którego zebrano widmo. Do badań wykorzystano laser o długości fali 514 nm oraz detektor SL CCD.

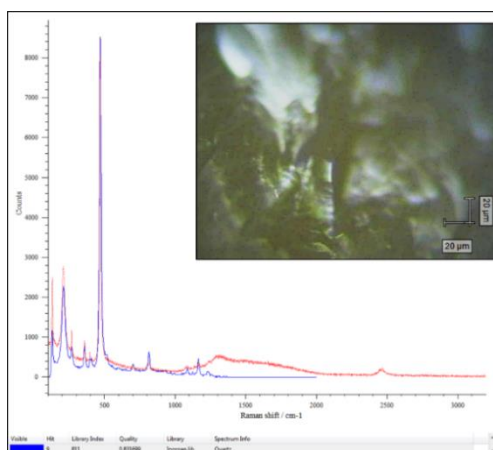
Spektroskopia FTIR. Spektroskopia FTIR jest jedną z najszybszych oraz najtańszych metod identyfikacji minerałów. Główną zaletą techniki FTIR w porównaniu z innymi metodami spektroskopowymi jest fakt, iż praktycznie wszystkie związki wykazują charakterystyczną absorpcję promieniowania w obszarze spektralnym IR i dzięki tej właściwości można je analizować zarówno jakościowo jak i ilościowo. Spektroskopia w podczerwieni bada absorpcję promieniowania związaną ze wzbudzeniem poziomów oscylacyjnych cząsteczek.

W celu identyfikacji kwarcu mlecznego techniką spektroskopii w podczerwieni próbkę utarto w moździerzu agatowym a następnie wykonano widna FTIR. Badania przeprowadzono techniką ATR. Do rejestracji widm wykorzystano spektrometr FTIR ThermoNicolet 8700 z przystawką Smart Orbit™ diamond ATR wyposażony w detektor DTGS (Deuterated Triglycine Sulphate). Detektor ten gwarantuje stałość sygnału w zakresie spektralnym średniej podczerwieni: 4000 – 400 cm⁻¹. Otrzymane widma poddano operacjom korekcji linii bazowej, korekcji ATR oraz skalowanej normalizacji, dzięki czemu widma te są równoważnie widmom transmisyjnym.

Dyfrakcja rentgenowska XRD. Metoda dyfrakcji rentgenowskiej XRD jest jedną z najbardziej skutecznych technik stosowanych do identyfikacji substancji krystalicznych. Technika XRD pozwala uzyskać informacje na temat struktury krystalicznej i składu fazowego badanych materiałów polikrystalicznych.

W celu wykonania badań dyfrakcyjnych XRD wykorzystano dyfraktometr rentgenowski Empyrean, PANalytical. Próbkę utarto w moździerzu agatowym, a następnie przeniesiono do kuwety i wyrównano jej obszar przy użyciu niewielkiego nacisku. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w uchwycie goniometru i wykonano pomiar. Otrzymany dyfraktogram porównano z bazą danych dyfrakcyjnych ICDD PDF4+2021.

Wyniki i wnioski. Zdjęcie mikroskopowe analizowanej próbki oraz wykonane z przedstawionego obszaru widmo Ramana przedstawiono na rysunku 1. Widmo Raman zamieszczono w formie oryginalnej, tj. bez korekcji linii bazowej. Otrzymane widmo porównano z bazą danych widm ramanowskich Inorganiclibrary.

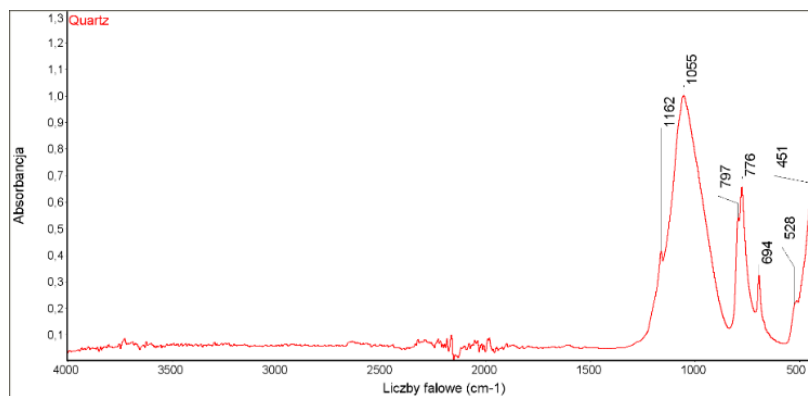


Rys. 1. Widmo Raman badanej próbki porównane z bazą danych Inorganiclibrary.

Przeprowadzone badania jednoznacznie potwierdziły iż badana próbka to kwarc. Współczynnik dopasowania otrzymanego widma do widma z bazy danych wynosi 0.83.

Kolejną techniką zastosowaną do identyfikacji próbki kwarcu mlecznego była spektroskopia FTIR.

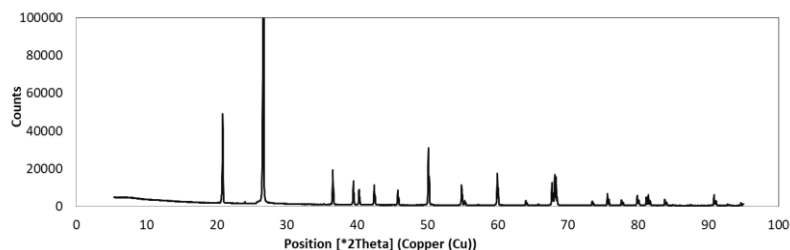
Na rysunku 2 zamieszczono widmo FTIR wykonane techniką ATR.



Rys. 2. Widmo FTIR-ATR badanej próbki kwarcu mlecznego.

Przeprowadzone badania spektroskopowe wykazały obecność pasm charakterystycznych dla kwarcu w zakresie spektralnym 1200-400 cm^{-1} . Badanie wykazało obecność pasma odpowiadającego asymetrycznym drganiom rozciągającym grup Si-O z maksimum pików przy 1055 cm^{-1} oraz obecność symetrycznych drgań rozciągających przy położeniu pików 797 i 776 cm^{-1} . Na widmie FTIR badanej próbki stwierdzono również obecność symetrycznych i asymetrycznych drgań zginających odpowiadających wiązaniom Si-O z maksimum pików przy położeniu 695 cm^{-1} , 528 cm^{-1} i 451 cm^{-1} [4]. Przeprowadzone badania jednoznacznie potwierdziły, iż głównym składnikiem badanej próbki jest kwarc.

Próbkę kwarcu mlecznego poddano również badaniom z wykorzystaniem dyfraktometru proszkowego Empyrean firmy PANalytical. Otrzymany dyfraktogram przedstawiono na rysunku 3. W tabeli 2 zaprezentowano porównanie danych dyfrakcyjnych z bazą danych dyfrakcyjnych ICDD PDF4+2021.



Rys. 3. Dyfraktogram próbki kwarcu mlecznego.

Tab. 2.

Porównanie danych dyfrakcyjnych z bazą danych ICDD PDF4+2021.

Lp	Ref. Code	CompoundName	ChemicalFormula	SemiQuant [%]
1	04-008-7651	SiliconOxide	Si O ₂	100

Przeprowadzone badania dyfrakcyjne wskazały na obecność fazy krystalicznej w formie SiO₂. Badania wykazały iż 100 % fazy krystalicznej w badanej próbce stanowi kwarc.

Badania spektroskopowe oraz dyfrakcyjne próbki kwarcu mlecznego wykazały, że każda z zastosowanych metod badawczych jest skutecznym narzędziem służącym do identyfikacji minerału takiego jak kwarc.

Literatura:

1. K. Maślankiewicz Kamienie szlachetne Wydawnictwo Geologiczne Warszawa 1987
2. W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing Springer Series in Materials Science 114; Piezoelectricity; Evolution and Future of a Technology
3. Stan zasobów mineralnych Ukrainy na dzień 1 stycznia 2019 r. Surowcem jest szkło.
4. Christian Menno Müller, Bobby Pejčić, Lionel Esteban, Claudio DellePiane, Mark Raven & Boris Mizaikoff, Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems Scientific Reports, 4, 6764 (2014).