

Диагностические признаки рутила и касситерита из шлиховых проб по данным ИК-микроскопии

Хачатрян Г. К., Анашкина Н. Е.

ФГБУ «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов», г. Москва, Россия

Аннотация. На основе изучения зёрен рутила и касситерита с применением ИК-Фурье микроскопии разработана новая методика их определения в шлиховых пробах. Собственные колебания кристаллической решётки этих минералов преимущественно не активны в инфракрасном спектре, что осложняет их идентификацию. Рутил предлагается определять по полосе поглощения $\sim 1062 \text{ см}^{-1}$, а касситерит – по линиям 1059–1065, ~ 1130 , 1217–1220 и 1366–1373 см^{-1} . Показано особое значение для диагностики рутила и касситерита характерных полос поглощения в области 3200–3400 см^{-1} , связанных с колебаниями ОН-дефектов в кристаллической решётке этих минералов. Структурные гидроксильные группы в спектрах проявлены у рутила линией около 3279–3283 см^{-1} , а у касситерита – линиями около 3254–3259 см^{-1} , ~ 3343 и $\sim 3377 \text{ см}^{-1}$.

Ключевые слова: ИК-Фурье микроскоп, инфракрасная спектроскопия, полоса поглощения, спектральная линия, колебания, волновое число, рутил, касситерит, минералы, примеси, гидроксильные группы, структурные дефекты, диагностика.

Для цитирования: Хачатрян Г. К., Анашкина Н. Е. Диагностические признаки рутила и касситерита из шлиховых проб по данным ИК-микроскопии. Руды и металлы. 2024. № 2. С. 69–76. DOI: 10.47765/0869-5997-2024-10010.

Diagnostic features of rutile and cassiterite from heavy mineral concentrate samples, according to the IR microscopy data

Khachatryan G. K., Anashkina N. E.

FSBI "Central Research Institute for Geological Prospecting of Base and Precious Metals", Moscow, Russia

Annotation. Based on the study of rutile and cassiterite grains, using Fourier transform infrared microscopy, a new method for their determination in heavy mineral concentrate samples has been developed. The natural vibrations of the crystal lattice of these minerals are predominantly inactive in the infrared spectrum, which complicates their identification. Rutile is proposed to be determined by the absorption band $\sim 1062 \text{ cm}^{-1}$; and cassiterite, by the lines 1059–1065, ~ 1130 , 1217–1220, and 1366–1373 cm^{-1} . The characteristic absorption bands in the region of 3200–3400 cm^{-1} , associated with vibrations of OH defects in the crystal lattice of these minerals, have been shown to be of particular importance for the diagnosis of rutile and cassiterite. Structural hydroxyl groups in the spectra are manifested in rutile by a line at about 3279–3283 cm^{-1} ; and in cassiterite, by lines at about 3254–3259 cm^{-1} , ~ 3343 and $\sim 3377 \text{ cm}^{-1}$.

Keywords: FT-IR microscope, infrared spectroscopy, absorption band, spectral line, vibrations, wave number, rutile, cassiterite, minerals, impurities, hydroxyl groups, structural defects, diagnostics.

For citation: Khachatryan G. K., Anashkina N. E. Diagnostic features of rutile and cassiterite from heavy mineral concentrate samples, according to the IR microscopy data. Ores and metals, 2024, № 2, pp. 69–76. DOI: 10.47765/0869-5997-2024-10010.



В шлиховых пробах рутил и касситерит не всегда удаётся визуально отличить друг от друга, а также от иных минералов, например, сфена и циркона, в связи с чем для их диагностики целесообразно применение современных инструментальных методов. Одним из таких методов, позволяющих за считанные минуты без дополнительной пробоподготовки проанализировать большинство оптически прозрачных минералов, является ИК-микроскопия [2]. Однако в отличие от традиционной инфракрасной спектроскопии, которая уже более полувека с успехом применяется в минералогических исследованиях, каталоги эталонных спектров, записанных под ИК-микроскопом, для индивидуальных зёрен минералов не разработаны. Это не позволяет с помощью специальных программ автоматически идентифицировать такие образцы по их спектрам. Диагностика рутила и касситерита осложняется ещё и тем, что по своему составу они относятся к соединениям с ионным типом химических связей металл-кислород, колебания которых слабо проявлены в инфракрасной области спектра.

Настоящая работа посвящена адаптации метода ИК-микроскопии применительно к изучению индивидуальных зёрен рутила и касситерита, встречающихся в шлиховых пробах. Она включает получение воспроизводимых спектров каждого из этих минералов, их интерпретацию и занесение в электронную базу данных – библиотеку спектров μ -IRS Minerals. Это даст возможность достоверно диагностировать в пробах рутил и касситерит, а также сохранить проанализированные образцы для дальнейших более детальных исследований.

Образцы и методика эксперимента. Исследование индивидуальных зёрен рутила и касситерита проводилось с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 и ИК-Фурье микроскопа Centaurus компании THERMO Scientific в диапазоне $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. ИК-спектры порошковых препаратов (иммерсионная среда – KBr) в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ были получены на том же спектрометре с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance. Запись, обработка и определение количественных пара-

метров ИК-спектров, а также их занесение в электронную библиотеку μ -IRS Minerals осуществлялись с помощью специальной программы OMNIC, которой оснащены все спектрометры Nicolet компании THERMO Scientific.

С помощью ИК-микроскопа были изучены мелкие кристаллы и зёрна рутила и касситерита из эталонной коллекции отдела минералогии и изотопной геохимии ЦНИГРИ. Предварительно идентификация этих минералов производилась под бинокулярным микроскопом и по ИК-спектрам порошковых препаратов на основе электронной библиотеки спектров HR-Minerals, входящей в программное обеспечение спектрометра Nicolet 380. Для контроля полученных данных применялся рентгенографический метод. Запись дифрактограмм на приборе ДРОН-2,0 и их интерпретация проводилась в ЦНИГРИ С. Г. Кряжевным.

Рутил (TiO_2) наиболее распространён в метаморфических породах – гнейсах и эклогитах, включая эклогитовые ксенолиты в кимберлитах. Он является одним из характерных минералов-узников алмаза и может использоваться в качестве индикатора условий глубинного алмазообразования. Акцессорный рутил также часто встречается в гранитах и гранитных пегматитах. Минерал устойчив в поверхностных условиях, благодаря чему нередко накапливается в россыпях и шлиховых ореолах.

Особенности химического состава и структуры. Самыми распространёнными примесями в рутиле являются FeO , Nb_2O_5 и Fe_2O_3 , отмечаются также SnO_2 , V_2O_5 , MgO , Cr_2O_3 , SiO_2 . Распределение примесей в рутиле зависит от его генезиса: Nb характерен для рутила из щелочных пород, V – из основных пород и карбонатитов, Sn – из пегматитов [1].

Кристаллическая структура рутила, относящегося к тетрагональной сингонии, представляет собой каркас из TiO_6 -октаэдров. Вдоль направления [001] октаэдры граничат между собой по рёбрам и образуют колонки. Наличие колонок в структуре обуславливает удлинённый до игольчатого облик кристаллов. Атомы металла в пределах колонок оказыва-



ются сближенными, и в результате их взаимного отталкивания октаэдры искажаются.

Подобная кристаллическая структура характерна для целого ряда минералов, составляющих группу рутила: касситерита (SnO_2), пиролюзита (MnO_2), платтнерита (PbO_2), аргутита (GeO_2), стишовита (SiO_2), парателлурифта (TeO_2) и др.

Характерными структурными дефектами в рутиле являются гидроксильные OH -группы, происхождение которых обычно связывают с изоморфными замещениями по типу: $\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Me}^{3+} + \text{OH}^-$, где Me^{3+} – трёхвалентный ион металла (Fe , Cr и др.).

ИК-спектроскопия. Кристаллическая решётка рутила состоит из октаэдрических групп TiO_6 , характеризующихся преимущественно ионным типом связей. Вследствие этого в спектрах рутила и других оксидов металлов проявляются разнообразные колебания (фононы) цепочек атомов $\text{Me}-\text{O}$, а не колебания молекулярных групп, таких как $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$ и др. Оптические колебания, обозначаемые соответственно (LO) и (TO), преимущественно не активны в исследуемой области спектра 400–4000 cm^{-1} . Поэтому стандартный «порошковый» спектр рутила (рис. 1, а) демонстрирует лишь одну главную полосу поглощения с максимумом около 530 cm^{-1} . Она осложнена менее интенсивными пиками около 590 и 744 cm^{-1} , которые выглядят как перегибы спектральной кривой и проявляются спорадически. Очевидно, что для надёжной диагностики рутила по его ИК-спектру отмеченных характеристик недостаточно. По сравнению с этим спектр индивидуального зерна рутила (см. рис. 1, б), записанный с помощью ИК-микроскопа, несколько более сложен и содержит большее число полос поглощения. В нём помимо обертонов собственных колебаний кристаллической решётки рутила (линии ~ 1062 и 2114 cm^{-1}) присутствует узкая линия ~ 3283 cm^{-1} , характерная для валентных (ν) колебаний структурных OH -групп в минералах. Они представляют собой дефекты кристаллической решётки рутила, образованию которых способствуют изоморфные замещения четырёхвалентного ти-

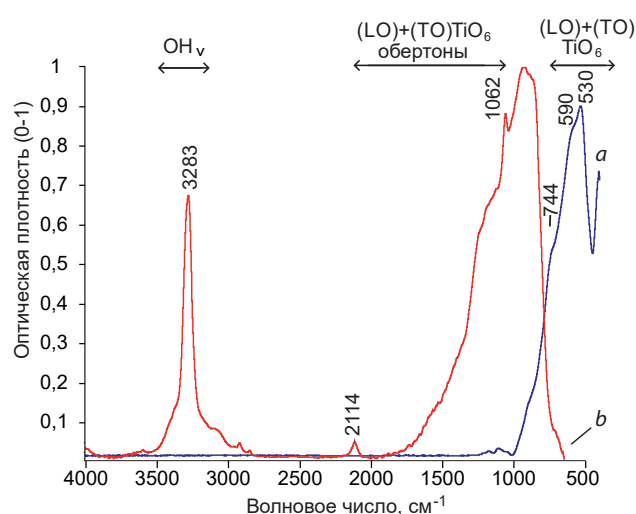


Рис. 1. ИК-спектры рутила: эталонный «порошковый» из электронной библиотеки спектров HR-Minerals (а) и индивидуального зерна (б), полученный под ИК-микроскопом

Fig. 1. IR spectra of rutile: reference “powder” from the HR-Minerals electronic library of spectra (a) and individual grains (b), obtained under an IR microscope

тана трёхвалентными катионами. В результате этого замещения координирующие их ионы кислорода приобретают избыточный отрицательный заряд, который компенсируется за счёт присоединения водорода. Аналогичная линия ~ 3278 cm^{-1} , иногда сопровождающаяся дополнительным пиком ~ 3322 cm^{-1} , присутствует в поляризованных спектрах монокристаллов рутила, определённым образом ориентированных по отношению к источнику излучения [6, 9].

Диагностика под ИК-микроскопом. Как было показано выше (см. рис. 1, б), в спектрах случайно ориентированных зёрен рутила, записанных с помощью ИК-микроскопа, регулярно присутствуют полосы поглощения около 1062 cm^{-1} и 3279–3283 cm^{-1} . Отмечается также пик ~ 2114 cm^{-1} , но из-за его малой интенсивности он фиксируется не во всех спектрах. Учитывая относительно небольшое число характеристических линий в ИК-спектрах рутила, для идентификации минерала необходимо учитывать дополнительные признаки: его внешний вид, окраску и кристалломорфо-

логические особенности. Для этого в базу данных спектрометра рекомендуется заносить не только ИК-спектры рутила, но и его фотографии под ИК-микроскопом (рис. 2).

По предварительным данным, в области колебаний ОН-групп полученные спектры случайно ориентированных зёрен рутила из разных проб отличаются между собой (рис. 3, а).

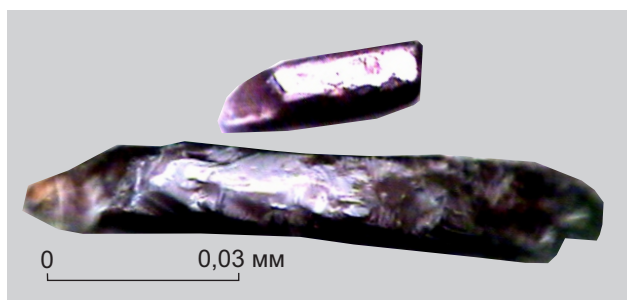


Рис. 2. Фото зёрен рутила под ИК-микроскопом

Fig. 2. Photo of rutile grains under an IR microscope

Такие отличия могут быть обусловлены разными факторами: типом и строением структурных ОН-групп, их концентрацией в минерале, а также ориентировкой индивидуальных зёрен рутила по отношению к источнику излучения. В дальнейшем этот вопрос требует более детального изучения.

Касситерит (SnO₂). Происхождение касситерита связано преимущественно с постмагматической эволюцией кислых магм. Минерал распространён в пегматитах, грейзенах, гидротермальных жилах. Кроме того, касситерит нередко присутствует в гранитах и в скарнах. Наибольший практический интерес представляют гидротермальные жильные месторождения касситерита, прежде всего, кварц-касситеритового и сульфидно-касситеритового типов. Благодаря химической устойчивости в экзогенных условиях минерал накапливается в россыпях.

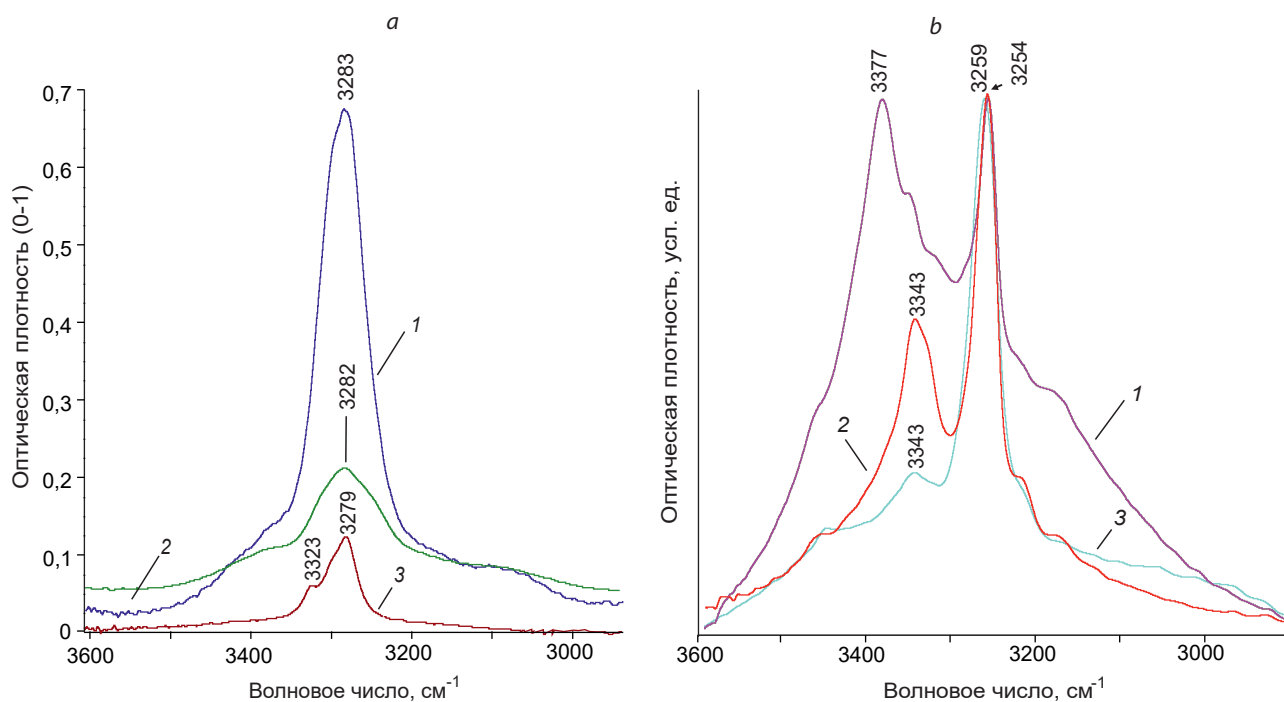


Рис. 3. Спектры случайно ориентированных зёрен рутила (а) и касситерита (b) из разных проб (1–3) в области колебаний ОН-групп, записанные под ИК-микроскопом. Окраска зёрен касситерита: жёлтая (1), бесцветная (2), красная (3)

Fig. 3. Spectra of randomly oriented grains of rutile (a) and cassiterite (b) from different samples (1–3) in the region of vibrations of OH groups, recorded under an IR microscope. Color of cassiterite grains: yellow (1), colorless (2), red (3)



Особенности химического состава и структуры. Наиболее распространёнными примесями в касситерите являются $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ (до 6 %), WO_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO . Часть катионов изоморфно замещает олово в кристаллической решётке касситерита, другая находится в составе самостоятельных минеральных фаз.

Как отмечено выше, кристаллическая структура касситерита подобна структуре рутила и других минералов его группы. Несмотря на это, твёрдый раствор рутила и касситерита встречается в достаточно ограниченных пределах составов. Концентрация изоморфной примеси Sn в рутиле составляет до 1,4 ат. %, а изоморфной примеси Ti в касситерите – до 4,2 ат. %. Подобно рутилу, касситерит содержит в своей структуре дефекты, обусловленные гидроксильными группами.

ИК-спектроскопия. «Порошковый» спектр касситерита включает немногочисленные полосы поглощения, связанные с продольными и поперечными колебаниями цепочек атомов, составляющих октаэдрические группы SnO_6 . В отличие от рутила, в нём (рис. 4, а) проявлено большее число спектральных линий. Так, в области $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ отмечаются два чётких интенсивных пика поглощения ~ 532 и 638 см^{-1} и один слабовыраженный максимум $\sim 693\text{ см}^{-1}$. Их обертоны наблюдаются в интервале $1000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ виде небольших полос поглощения ~ 1021 , 1079 см^{-1} и других.

Подобно рутилу, в спектрах индивидуальных зёрен касситерита в области $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения структурных OH-групп (см. рис. 4, б). Однако их количество и частотные характеристики в спектрах рутила и касситерита разные (см. рис. 3). В спектре рутила преимущественно наблюдается одна линия структурных гидроксильных групп $\sim 3283\text{ см}^{-1}$, иногда осложнённая небольшой полосой около 3320 см^{-1} . В спектрах же касситерита, как правило, присутствуют две чёткие линии около 3254 и 3343 см^{-1} . Полосы поглощения OH-групп в касситерите поляризованы с максимумом поглощения в направлении, перпендикулярном кристаллографической оси *c*. В работе [4] подобные линии (~ 3260

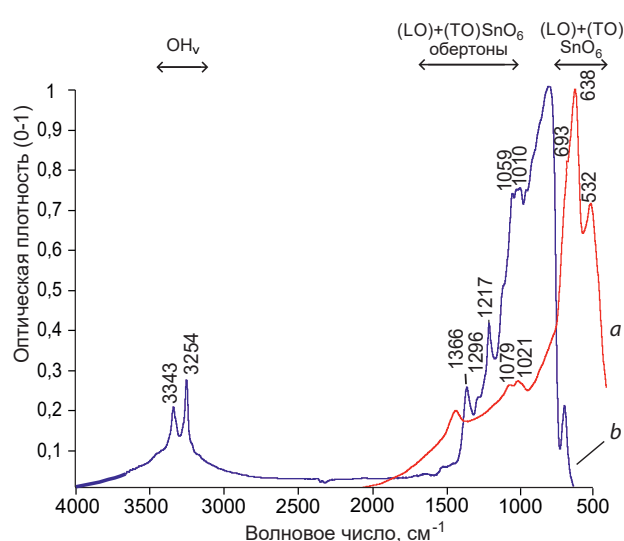


Рис. 4. ИК-спектры касситерита: эталонный «порошковый» из электронной библиотеки спектров HR-Minerals (а) и индивидуального зерна (б), полученный под ИК-микроскопом

Fig. 4. IR spectra of cassiterite: reference “powder” from the HR-Minerals electronic library of spectra (a) and individual grains (b), obtained under an IR microscope

и $\sim 3345\text{ см}^{-1}$) были обнаружены в поляризованных спектрах двух природных касситеритов в направлении вектора напряжённости электрического поля, перпендикулярном оси *c* ($E \perp c$). В направлении поляризации $E \parallel c$ указанные спектральные линии полностью исчезали. Результаты дальнейших исследований [5] позволили уточнить спектральные характеристики гидроксильных групп в касситеритах. В интервале $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ были выявлены две разновидности спектров касситерита: с одной главной линией около 3254 см^{-1} и с комбинацией двух пиков 3253 и 3343 см^{-1} . Последний типичен для природных касситеритов, содержащих большое количество примесей металлов (Fe^{2+} , Ti, Zr, Nb, Ta, W). Первая разновидность спектра была зафиксирована для одного природного и двух синтезированных образцов касситерита, характеризующихся крайне низким содержанием примесей металлов. С учётом данных химического анализа образцов был сделан вывод, что относительная интенсивность пика около 3340 см^{-1}

обнаруживает положительную корреляцию с содержанием диоксида титана в касситерите.

Диагностика под ИК-микроскопом. В спектрах случайно ориентированных зёрен касситерита, исследованных под ИК-микроскопом, наиболее чёткими и воспроизводимыми являются пики около 1217 и 1366 см^{-1} в сочетании со слабым максимумом $\sim 1296 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 4, b), которые представляют собой обертоны характеристических линий 532, 638 и 693 см^{-1} (см. рис. 4, a).

В области 1000–1400 см^{-1} спектры зёрен касситерита из разных проб сходны между собой по форме и волновым числам полос поглощения около 1059–1065, 1130, 1217–1220 и 1366–1373 см^{-1} , обусловленных обертонами собственных колебаний кристаллической решётки минерала. Эти линии являются характеристическими и могут использоваться для диагностики касситерита под ИК-микроскопом (рис. 5).

Помимо них в спектрах наблюдаются узкие линии разной интенсивности в области 3200–3400 см^{-1} , обусловленные колебаниями ОН-групп. В работах [4, 5] описаны две из них, 3254–3259 (ν_1) и ~ 3343 (ν_2) см^{-1} , причём последняя, по-видимому, взаимосвязана с примесью титана в касситерите. Кроме этих линий в спектрах отдельных образцов касситерита (см. рис. 5-3 и 5-4) отмечается пик $\sim 3377 \text{ см}^{-1}$ (ν_3), относительная интенсивность которого соизмерима с интенсивностью пика ν_1 , а иногда и превышает её. Линия ν_3 сходна по волновому числу с линией $\sim 3385 \text{ см}^{-1}$ в спектре циркона. Последняя, по мнению авторов работы [3], связана с колебаниями ОН-групп, в координации с двумя атомами Zr и одним атомом Si. Исходя из этого, не исключено, что линия ν_3 обусловлена примесями Zr и Si в касситерите. Однако единого мнения по поводу строения и генетической информативности структурных ОН-групп в касситерите в настоящее время не существует.

Предполагается, что спектры касситерита в области колебаний гидроксильных групп зависят главным образом от специфических условий кристаллизации этого минерала, ото-

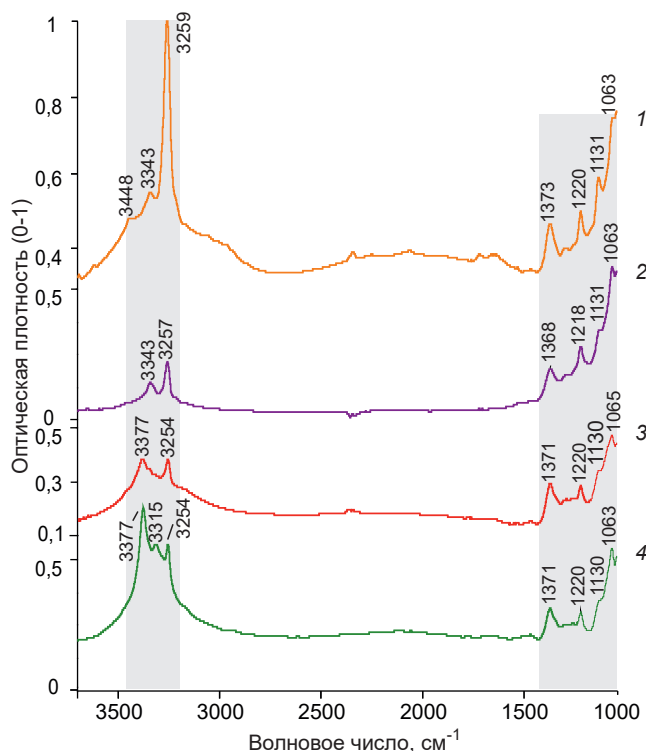


Рис. 5. Спектры касситерита из разных проб (1–4), записанные под ИК-микроскопом:
серое – области характеристических линий касситерита

Fig. 5. Spectra of cassiterite from different samples (1–4), recorded under an IR microscope:
gray – areas of cassiterite characteristic lines

бранного из разных месторождений, и в меньшей степени – от его окраски. Это подтверждается данными об относительно равномерном распределении ОН-дефектов по зонам роста полихромных кристаллов касситерита [5].

Как было показано выше, структурные ОН-дефекты в рутиле и касситерите относительно мало изучены. Вместе с тем колебания гидроксильных групп в спектрах кристаллов и индивидуальных зёрен рутила и касситерита являются характеристичными для каждого из этих минералов (см. рис. 3) и могут использоваться для их идентификации под ИК-микроскопом. Это особенно важно при анализе веществ с ионным типом химических связей, ИК-спектры которых недостаточно информа-



тивны из-за малого числа диагностически значимых полос поглощения.

Диагностическая значимость гидроксильных групп в ИК-спектрах минералов. Структурно связанные ОН-группы являются распространённым типом дефектов в кристаллической решётке многих номинально безводных минералов. Среди них помимо рассмотренных выше рутила и касситерита можно отметить кварц, сфен, циркон, кианит, андалузит, оливины, гранаты, орто- и клинопироксены и др. Строение и состав ОН-групп в кристаллической решётке разных минералов относительно мало изучены. Исключение в этом плане представляет кварц, главными структурными дефектами в котором являются Al-OH, Li-OH и B-OH-группы [7]. Для большинства минералов модели ОН-дефектов обсуждаются. Например, в структуре циркона обнаружены два вида ОН-дефектов. Один из них предположительно обусловлен взаимодействием гидроксильной группы с двумя атомами циркония и одним – кремния (ОН-ZrZrSi), а второй – с двумя атомами циркония (ОН-ZrZr) [3].

Несмотря на неоднозначность представлений о природе ОН-дефектов в структуре минералов – рутила, касситерита, сфена, циркона, оливинов, гранатов, кианита и андалузита (рис. 6), для каждого из них спектральные характеристики гидроксильных групп индивидуальны. При этом данные ИК-микроскопии, представленные на рис. 6, хорошо согласуются с результатами изучения поляризованных спектров монокристаллов соответствующих минералов [3, 4, 7–10].

В области 3200–3700 см⁻¹ спектры рассматриваемых минералов отличаются по количеству и положению (волновое число) характеристических линий. Например, для рутила и сфена отмечается по одной линии в разных участках спектра – около 3283 и 3482 см⁻¹ соответственно. Циркон, оливины, гранаты и кианит в указанной области обнаруживают по два специфических максимума поглощения, а касситерит и андалузит – соответственно по четыре и пять. Примечательно, что колебания ОН-групп в кристаллической решётке кианита и андалузита, обладающих одинаковой хи-

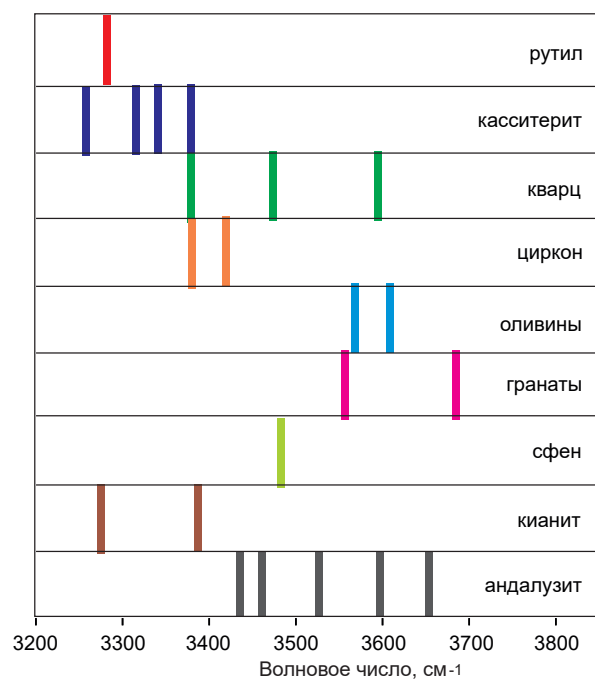


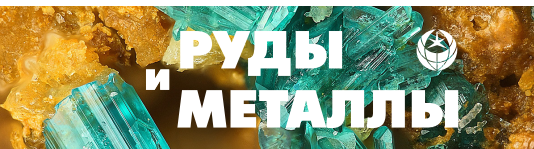
Рис. 6. Характерные линии поглощения ОН-групп в спектрах индивидуальных зёрен номинально безводных минералов, изученных с помощью ИК-микроскопа

Fig. 6. Characteristic absorption lines of OH groups in the spectra of individual grains of nominally anhydrous minerals studied using an IR microscope

мической формулой (Al₂SiO₅), но разной структурой и координацией атомов Al, проявляются в разных спектральных диапазонах: соответственно 3200–3400 и 3400–3700 см⁻¹.

Можно заметить, что в области колебаний структурных гидроксильных групп имеются отдельные линии, присущие не одному, а одновременно нескольким минералам. Например, полоса поглощения около 3380 см⁻¹ обнаруживается в спектрах касситерита, кварца, циркона и кианита (см. рис. 6). Однако это лишь одна из полос, входящих в систему характеристических линий ОН-групп каждого из этих минералов, поэтому проблем с их идентификацией не возникает.

Выводы. Таким образом, при диагностике рутила и касситерита под ИК-микроскопом полосы поглощения структурных ОН-дефектов в области 3200–3400 см⁻¹ столь же информативны, как и в области 3400–3700 см⁻¹.



тивны, как и линии собственных колебаний кристаллической решётки этих минералов.

Рутил предлагается идентифицировать по сочетанию пиков поглощения ~ 1062 и $3279\text{--}3283\text{ см}^{-1}$. В связи с малым числом характеристических линий, проявляющихся в ИК-спек-

тре этого минерала, дополнительно следует учитывать внешний вид исследуемых образцов.

Касситерит можно определять по системе узких пиков $\sim 1059\text{--}1065$, ~ 1130 , $1217\text{--}1220$ и $1366\text{--}1373\text{ см}^{-1}$, а также по специфическим линиям около $3254\text{--}3259\text{ см}^{-1}$, ~ 3343 и $\sim 3377\text{ см}^{-1}$.

Список литературы

1. Годовиков А. А. Минералогия. – М. : Недра, 1975. – 519 с.
2. Хачатрян Г. К., Кряжев С. Г. Методика анализа породообразующих и аксессуарных минералов рудных месторождений с использованием ИК-Фурье микроскопа // Руды и металлы. – 2010. – № 5. – С. 64–73.
3. Beran A., Libowitzky E. Water in Natural Mantle Minerals II: Olivine, Garnet and Accessory Minerals // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. – 2006. – V. 62. – P. 169–191.
4. Breath F., Wynke B., Léonard J. M., Dusausoy Y. Infrared reflectivity spectra of single crystal cassiterites // Physics and chemistry of minerals. – 1990. – V. 17. – P. 191–196.
5. Losos Z., Beran A. OH defects in cassiterite // Mineralogy and Petrology. – 2004. – V. 81. – P. 219–234.
6. Soffer B. H. Studies of the optical and infrared absorption spectra of rutile single crystals // The journal of chemical physics. – 1961. – V. 35, № 3. – P. 940–945.
7. Stalder R. OH point defects in quartz – a review // European Journal of Mineralogy. – 2021. – V. 33. – P. 145–163.
8. Taran M. N., Koch-Müller M. FTIR spectroscopic study of natural andalusite showing electronic Fe-Ti charge-transfer processes: zoning and thermal evolution of OH vibration bands // Physics and Chemistry of Minerals. – 2013. – V. 40. – № 1. – P. 63–71.
9. Wang S., Zhang J. H., Smyth J. R., Zhang J., Liu D., Zhu X., Wang X., Yu Ye. Crystal Structure, Thermal Expansivity and High-Temperature Vibrational Spectra on Natural Hydrous Rutile // Journal of Earth Science. – 2020. – V. 31, № 6. – P. 1190–1199.
10. Zhang M., Salje E. K. H., Malcherek T. Dehydration of metamict titanite: an infrared spectroscopic study // The Canadian Mineralogist. – 2000. – V. 38, P. 119–130.

References

1. Godovikov A. A. Mineralogiya [Mineralogy], Moscow, Nedra Publ., 1975, 519 p.
2. Khachatryan G. K., Kryazhev S. G. Metodika analiza porodoobrazuyushchikh i aktsessornykh mineralov rudnykh mestorozhdenii s ispol'zovaniem IK-Fur'e mikroskopa [Methods for analyzing rock-forming and accessory minerals of ore deposits using an IR-Fourier microscope], *Rudy i metally* [Ores and Metals], 2010, No 5, pp. 64–73. (In Russ.).
3. Beran A., Libowitzky E. Water in Natural Mantle Minerals II: Olivine, Garnet and Accessory Minerals, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2006, V. 62, pp. 169–191.
4. Breath F., Wynke B., Léonard J. M., Dusausoy Y. Infrared reflectivity spectra of single crystal cassiterites, *Physics and chemistry of minerals*, 1990, V. 17, pp. 191–196.
5. Losos Z., Beran A. OH defects in cassiterite, *Mineralogy and Petrology*, 2004, V. 81, pp. 219–234.
6. Soffer B. H. Studies of the optical and infrared absorption spectra of rutile single crystals, *The journal of chemical physics*, 1961, V. 35, No 3, pp. 940–945.
7. Stalder R. OH point defects in quartz – a review, *European Journal of Mineralogy*, 2021, V. 33, pp. 145–163.
8. Taran M. N., Koch-Müller M. FTIR spectroscopic study of natural andalusite showing electronic Fe-Ti charge-transfer processes: zoning and thermal evolution of OH vibration bands, *Physics and Chemistry of Minerals*, 2013, V. 40, No 1, pp. 63–71.
9. Wang S., Zhang J. H., Smyth J. R., Zhang J., Liu D., Zhu X., Wang X., Yu Ye. Crystal Structure, Thermal Expansivity and High-Temperature Vibrational Spectra on Natural Hydrous Rutile, *Journal of Earth Science*, 2020, V. 31, No 6, pp. 1190–1199.
10. Zhang M., Salje E. K. H., Malcherek T. Dehydration of metamict titanite: an infrared spectroscopic study, *The Canadian Mineralogist*, 2000, V. 38, pp. 119–130.

Хачатрян Галина Карленовна (khachatryan_g_k@mail.ru)

доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник

Анашкина Наталия Евгеньевна

кандидат технических наук, научный сотрудник

ФГБУ «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов», г. Москва, Россия