

Колебательная спектроскопия карбонатов из железо-марганцевых и черносланцевых образований

Глобальные геологические и металлогенические построения в своей основе должны опираться на точные знания о минеральном и химическом составе исследуемого вещества. В изучении особенностей его состава и структуры большое значение в настоящее время приобретают спектроскопические методы, и, прежде всего, методы колебательной спектроскопии: инфракрасной (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Целью работы является изучение главных древних и современных седиментообразующих карбонатов. Карбонаты по разнообразию условий залегания не имеют себе равных среди других групп минералов. Они участвуют в биологических, физических и химических процессах на протяжении всех геологических эпох. Карбонатные минералы обнаружены во всех типах пород, рудных месторождениях, донных осадках озер, морей и океанов, отложениях горячих источников, пещерах, нефтепромысловом оборудовании. Они образуются в искусственных тоннелях, разрушающихся зданиях и сооружениях, бытовых и котельных накипях, живых организмах. Явно связаны с карбонатными породами энергетические полезные ископаемые [Мороз, 2011 и ссылки в этой работе].

Одним из широко используемых в настоящее время методов изучения карбонатных минералов является метод инфракрасной (ИК) спектроскопии, которая, наряду с порошковой дифрактометрией, позволяет диагностировать структуру и состав карбонатов. В работе рассмотрены методологические аспекты изучения карбонатных минералов методом ИК спектроскопии на примере карбонатов морских, озерных железо-марганцевых образований и черносланцевых формаций.

Полный колебательный спектр (ИК и КР) карбонатов характеризуется четырьмя активными так называемыми внутренними модами свободного карбонат-иона. Это $\nu_1 \sim 1063 \text{ см}^{-1}$, активная в КР-спектре; $\nu_2 \sim 879 \text{ см}^{-1}$, активная в ИК-спектре; $\nu_3 \sim 1415 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 \sim 680 \text{ см}^{-1}$, последние две колебательные моды активны и в ИК-, и в КР-спектрах. По сравнению со свободным ионом колебания молекулы в кристалле подчиняются новым правилам отбора, определяемым симметрией позиции центра масс молекулы в элементарной ячейке. Для одного и того же состава, а именно, CaCO_3 , позиции симметрии иона CO_3^{2-} в кристалле кальцита, арагонита и фатерита различны, поэтому и колебательные спектры заметно отличаются. При переходе от свободного иона к кальциту правила отбора не меняются, тогда как для арагонита и фатерита в ИК-спектре становится активным колебание ν_1 , а колебания ν_3 и ν_4 расщепляются. Более подробно фактор групповой анализ (ФГА) рассмотрен для различных карбонатных минералов в работе [White, 1974].

Были исследованы ИК-спектры образцов железомарганцевых образований оз. Большое Миассово [Вализер и др., 2012], донные осадки разных районов Охотского моря [Пальчик и др., 2009], ИК- и КР-спектры образцов черносланцевых формаций золоторудных месторождений Маломыр (Амурская область) и Суздаль (Казахстан). Полоса ν_3 в области 1430 см^{-1} ИК-спектра позволяет проводить диагностику карбонатов в смеси даже при незначительных их содержаниях, т.к. она не перекрывается с полосами других групп соединений. Она является наиболее широкой по сравнению с менее интенсивными, но четкими полосами ν_2 и ν_4 , которые используются в оценке содержания карбонатных минералов. Зависимость колебаний полосы ν_4 CO_3^{2-} группы как функции колебаний ν_2 для $\text{Ca} - \text{Mn} - \text{Mg}$, $\text{Ca} - \text{Fe}$, Zn карбонатов наглядно показывает корреляцию состав – структура карбоната (рис.). Несмотря на некоторую нелинейность, существует хорошая корреляция между волновым числом и химическим составом карбонатов.

Образцы из оз. Большое Миассово и скважины SO78-178 глубоководного бурения Дерюгинской впадины относятся к Mn- и Fe-содержащим карбонатам (рис.). Регистрация колебания ν_4 в спектрах карбонатов Охотского моря была осложнена малой интенсивностью полосы и наличием примесных фаз.

Как уже отмечалось, для определения минералогического состава, наиболее подходящими являются рентгеновская дифрактометрия и ИК-спектроскопия, но их применение осложнено определенными проблемами. Для количественного анализа методом дифрактометрии неизвестный компонент и образец должен иметь ту же самую кристалличность, так же, как тот же самый размер зерна, предпочтительно в диапазоне между 1 и 10 мкм. С другой стороны, применение ИК-спектроскопии затруднено, т.к. размер зерна должен быть меньшим, чем 2 мкм. Кроме того, ИК-спектры трудно использовать для количественного анализа, т.к. базовые линии не определены хорошо, и ИК-полосы широки. Еще одним перспективным методом колебательной спектроскопии при определении состава и структуры карбонатов является КР-, или Рамаановская спектроскопия [Bischoff et al., 1985; Burtuss et al., 1990]. Но, как и дифрактоме-

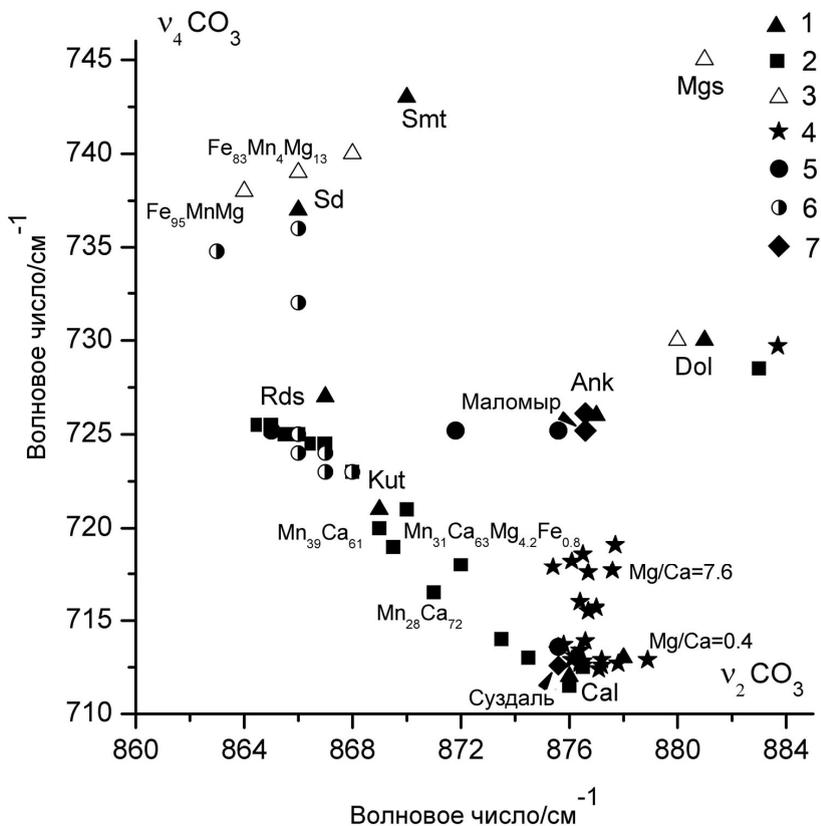


Рис. Зависимость полосы $\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$ группы в ИК-спектрах как функции колебаний полосы ν_2 для Ca–Mn–Mg, Ca–Fe, Zn карбонатов по литературным данным и экспериментальным данным.

1–4 – данные по: 1 – [Huang et al, 1960], 2 – [Bottcher et al, 1992], 3 – [Dubrawski et al., 1989], 4 – [Dauphin, 1999]; 5 – донные осадки Дерюгинской впадины (Охотское море); 6 – карбонаты из оз. Большое Миассово; 7 – карбонаты из черносланцевых образований. Mgs – магнезит, Smt – смитсонит, Sd – сидерит, Ank – анкерит, Rds – родохрозит, Dol – доломит, Kut – кутнагорит, Cal – кальцит.

трия, и ИК-спектроскопия, он имеет недостатки, основным из которых является люминесценция, которая в ряде случаев не позволяет даже зарегистрировать КР-спектр.

По данным ИК-спектроскопии в образцах месторождения Маломыр (Амурская область), помимо слюды, наблюдаются примеси карбоната, кварца, полевого шпата. Состав образцов месторождения Суздаль (Казахстан) более разнообразен. Из карбонатов в Маломырских образцах зафиксирован анкерит, тогда как в Суздальских – кальцит.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии является перспективным, особенно в сочетании с методом дифрактометрии, КР-спектроскопии и методами определения элементного состава, и наиболее чувствительным в определении минералогического состава карбонатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-05-01040) и междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-45-2051. Автор благодарит к.г.-м.н. Е. П. Щербакову (Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс) д.г.-м.н. А. Н. Деркачева (Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, г. Владивосток) и д.г.-м.н. В. А. Пономарчука (ИГМ СО РАН) за предоставленные образцы.

Литература

Мороз Т. Н. Методологические аспекты изучения природных и техногенных карбонатов по данным ИК спектроскопии // Минералогия техногенеза-2011. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 94–102.

Вализер П. М., Щербакова Е. П., Мороз Т. Н. и др. О находках железо-марганцевых конкреций в пресноводных озерах Ильменского заповедника // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 12. С. 17–19.

Пальчик Н. А., Григорьева Т. Н., Мороз Т. Н. и др. Комплексное исследование марганцевых минералов донных отложений Охотского моря // Фундаментальные основы современного материаловедения. 2009. Т. 6. № 4. С. 73–80.

Bischoff W. D., Sharma S. K., Mackenzie F. T. Carbonate ion disordered in synthetic and biogenic magnesian calcites: A Raman spectral study // American Mineralogist. 1985. Vol. 70. P. 581–589.

Botcher M. E., Gehlken P. L., Usdowski R. Infrared spectroscopic investigations of the calcite-rhodochrosite and parts of the calcite-magnesite mineral series // Contribution to Mineralogy and Petrology. 1992. Vol. 109. P. 304–306.

Burruss R. C., Ging T. G., Cercone K. R. et al. Laser Raman and luminescence spectroscopy of carbonate minerals; progress toward nondestructive microprobe techniques for stable isotopes, trace elements, and organic matter in zoned cements // U. S. Geological Survey Circular. 1990. P. 12–13.

Dauphin Y. Infrared spectra and elemental composition in recent biogenic calcites: relationships between the ν_4 band wavelength and Sr and Mg concentrations // Applied Spectroscopy. 1999. Vol. 53. № 2. P. 184–190.

Dubrawski J. V., Channon A. L., Warne S. S. J. Estimation of the siderite-magnesite series by Fourier transform infrared spectroscopy // American Mineralogist. 1989. Vol. 74. P. 187–190.

Huang C. K., Kerr P. F. Infrared study of the carbonate minerals // American Mineralogist. 1960. Vol. 45. P. 311–324.

White W. B. The carbonate minerals // The Infrared spectra of minerals, V. C. Farmer (Ed.). Mineralogy Society, London, 1974. P. 227–284.