

МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА АССОЦИАЦИЙ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ В ОЗЕРНЫХ ОСАДКАХ

Э. П. Солотчина

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск solot@uiggm.nsc.ru

Карбонаты, слагающие до 18 % осадочной оболочки Земли, характеризуются широким спектром изоморфизма в кристаллической решетке, наличием полиморфных модификаций, существенными вариациями степени порядка/беспорядка в твердых растворах. Они относятся к числу «наиболее перспективных объектов для изучения геологического прошлого, особенно внешних геосфер» [Карбонаты, 1987]. Анализ литературных данных показывает, что основное внимание исследователей сосредоточено на карбонатах осадочных пород и морских осадков, в то время как минералогия и кристаллохимия карбонатов внутренних водоемов рассмотрены очень слабо. Между тем сведения об ассоциациях карбонатных минералов, особенностях их реальной кристаллической структуры имеют огромное значение в расшифровке условий существования водоемов во времени, определяемых в первую очередь изменениями климата в прошлом. При проведении палеоклиматических реконструкций наиболее информативны современные системы небольших соленых озер аридных и семиаридных зон [Last, Ginn, 2005], малые размеры которых предопределяют их высокую чувствительность к климатическим изменениям.

Объектом изучения являются донные осадки трех малых бессточных озер с карбонатным типом седиментации – Цаган-Тырм, Холбо-Нур и Намши-Нур, расположенных в Приольхонье (западное побережье Байкала). Район отличается аридными и семиаридными условиями. Озера располагаются в пределах кайнозойских впадин, приуроченных к структурам растяжения, дренирующим глубокие горизонты циркуляции подземных вод, что обеспечивает долговременную устойчивую подпитку озер метаморфизованными метеорными водами. Площадь их водной поверхности менее 1 км², глубина колеблется от 1.8 м до 6 м. Минерализация вод, имеющих щелочную реакцию, составляет от 14.5 г/л до 1.8 г/л. Методы исследования – рентгеновская дифрактометрия, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ (РФА СИ) и др.

Эвапоритовая часть разрезов представлена преимущественно карбонатными пелитоморфными отложениями. В осадках отмечается биотит, небольшая примесь кварца, полевых шпатов, амфибола, гипса, хлорита, каолинита, гематита и галита. Среди карбонатных минералов доминируют Mg-кальциты различной степени магнезиальности, присутствуют арагонит, кальцит, Са-избыточный доломит, метастабильный водный карбонат моногидрокальцит CaCO₃·H₂O и изредка родохрозит. К настоящему времени среди карбонатов наименее изучены низкотемпературные плохо окристаллизованные Mg-кальциты, представляющие собой твердые растворы MgCO₃ в кальците.

В озерных осадках хемогенные Mg-кальциты образуют непрерывный ряд структурно разупорядоченных разностей переменного состава. Дифракционные отражения Mg-кальцитов на рентгенограммах образуют две группы: 1) низко-Mg-кальцитов с содержанием MgCO₃ от 0 до 20 мол. % и 2) высоко-Mg-кальцитов с содержанием MgCO₃ от 20 до 43 мол. %. Условная граница между ними располагается на 30° (2θ CuK_α), d₁₀₄ = 2.98 Å. Величина d₁₀₄ служит мерой магнезиальности безводных карбонатов кальцит-доломитового ряда, зависимость близка к линейной. Разложением сложных XRD-профилей карбонатов на индивидуальные пики функцией Пирсона VII [Солотчина и др., 2008; Solotchina et al., 2009] в каждом образце получен весь набор присутствующих карбонатных минералов (рис. 1). Эта функция универсальна, она включает в себя как частные случаи функции Коши, Лоренца, Гаусса, переменными являются интен-

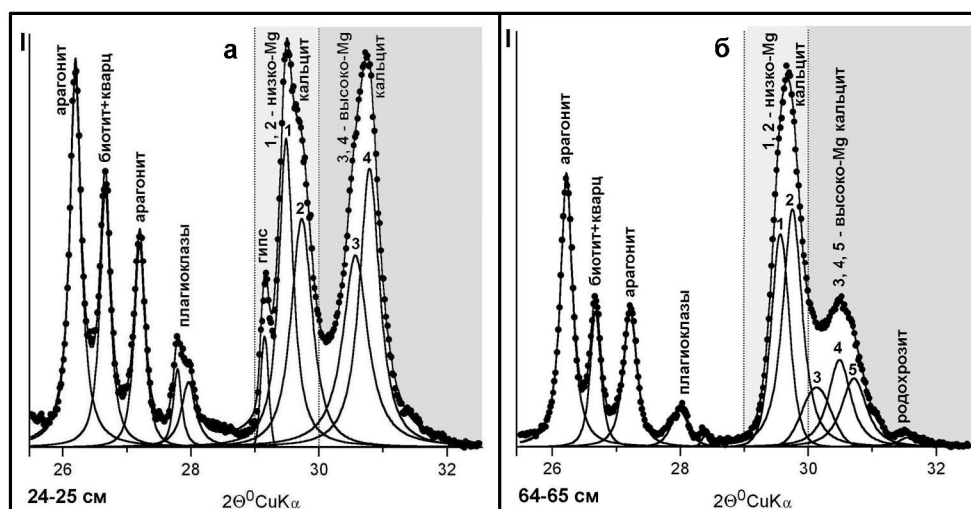


Рис. 1. Результаты моделирования экспериментальных XRD профилей карбонатов донных осадков озера Холбо-Нур (Западное Прибайкалье): а – аридный климат; б – теплый и влажный климат. Наблюдается хорошее соответствие суммарных модельных профилей карбонатов (сплошная линия) с экспериментальными (пунктирная линия).

Таблица 1

Параметры модельных XRD профилей карбонатов образцов осадков озера Холбо-Нур, показанных на рис. 1

Глубина, см	Карбонаты	№ линии	$2\theta^\circ\text{CuK}\alpha$	$D, \text{ \AA}$	Содержание	
					MgCO_3 , мол. %	фазы, %
24–25	Арагонит		26.195	3.403		19.0
	Mg-кальциты	1	29.485	3.031	2	19.0
		2	29.731	3.006	10	19.0
		3	30.568	2.926	36	20.0
		4	30.789	2.905	43	23.0
64–65	Арагонит		26.175	3.406		21.5
	Mg-кальциты	1	29.497	3,023	4.5	20.0
		2	29.658	3.008	9.5	28.0
		3	30.029	2.968	23	8.0
		4	30.451	2.933	34	12.0
5	30.654	2.912	41	10.5		

Примечание. Сумма карбонатных минералов в образце принята за 100 %.

сивность пика, его полуширина и параметр формы. Модельный подход позволил с высокой точностью определить положение максимума, интегральную интенсивность аналитического пика каждой фазы и получить их количественные соотношения (табл. 1).

Карбонаты кальцит-доломитового ряда характеризуются в средней области ИК-спектра тремя основными полосами поглощения ν_3 , ν_2 и ν_4 с максимумами для конечных членов – кальцита и доломита – вблизи частот 1430, 876, 713 cm^{-1} и 1440, 882, 729 cm^{-1} , соответственно [Danphin, 1999]. Для анализа кристаллохимических свойств использована полоса ν_4 , ибо она достаточно узкая в сравнении с двумя другими, отстоит на значительном расстоянии в спектрах крайних членов ряда и весьма чувствительна к замещению $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Mg}$. В спектрах Mg-кальцитов ν_4 -полоса занимает промежуточное положение между кальцитом и доломитом, сдвигаясь в сторону высоких частот с ростом содержания магния [Bischoff et al., 1985; Danphin, 1999] и в наиболее высоко-Mg-кальцитах ее максимум приближается к таковому для доломита [Нечипоренко, Бондаренко, 1983].

В спектрах большинства изученных образцов в частотном интервале 713–730 см⁻¹ наблюдаются 2 полосы. Одна из них с частотой от 713 до 715 см⁻¹ характеризует низкомагнезиальный кальцит, другая в частотном интервале от 726 до 729 см⁻¹ – высокомагнезиальный. Соотношение интенсивностей полос в спектрах образцов отражает преобладание того или иного карбоната в осадке. В ряде проб обнаружены промежуточные разности, их присутствие выдает почти полное слияние обеих полос. Обращают на себя внимание не только сдвиги полос ν_4 по частоте, но и значительная их полуширина и пониженная интенсивность. Особенности ИК-спектров проанализированных образцов свидетельствуют о том, что карбонаты в них являются структурно разупорядоченными магнезиальными кальцитами переменного состава от низкомагнезиальных до высокомагнезиальных вплоть до составов, близких доломитовому. Количественный анализ полного содержания карбонатов проводился по слабозапрещенным полосам ν_2 и ν_3 .

Последовательность осаждения тех или иных карбонатов определяется рядом факторов: Mg^{2+}/Ca^{2+} отношением в воде, её карбонатной щелочностью (концентрации HCO_3^- , CO_3^{2-} и H_2CO_3), соленостью, величиной pH, температурой, органической продуктивностью озера. Аридизация климата, сопровождающаяся падением уровня вод, увеличением в них Mg/Ca отношения и солености, приводит к осаждению серии высоко-Mg кальцитов вплоть до Са-доломитов и наоборот – теплый и влажный климат способствует формированию низко-Mg-кальцитов. Вместе с тем каждое озеро обладает своими индивидуальными чертами. Так в озере Намши-Нур аридизация климата увеличивает долю высоко-Mg кальцитов, но не столь резко, как в оз. Цаган-Тырм. Причиной является больший объем воды и, соответственно, инертность водоема. В верхней части разреза оз. Намши-Нур среди карбонатов преобладает моногидрокальцит, сохранность которого требует стабилизирующих факторов, таких как наличие в осадке фосфора, органического вещества. Для карбонатов оз. Холбо-Нур характерно присутствие арагонита, осаждение которого происходит одновременно с высоко-Mg кальцитами.

Сопоставление карбонатной записи в голоценовых разрезах малых озер, датированных радиоуглеродным методом (¹⁴C), с результатами определения стабильных изотопов ($\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$), распределением геохимических индикаторов климатических изменений и рядом других показателей, позволило воссоздать сложную историю эволюции водных бассейнов. Из осадков малых бессточных озер получены карбонатные записи высокого разрешения. Наряду с общей тенденцией аридизации климата Западного Прибайкалья за последние 8000 лет выявлены резкие и частые его флуктуации различной амплитуды. Выполненные исследования показали высокую перспективность нового подхода, базирующегося на минералого-кристаллохимических исследованиях карбонатов малых соленых озер аридных зон, для получения детальных палеоклиматических летописей.

Литература

- Карбонаты: минералогия и химия // Ред. Р.Дж. Ридер. М.: Мир, 1987. 494 с.
- Нечипоренко Г. О., Бондаренко Г. П. Условия образования морских карбонатов. М.: Наука, 1988. 132 с.
- Солотчина Э. П., Склярёв Е. В., Вологина Е. Г. и др. Карбонаты в осадочной летописи соленого озера Цаган-Тырм (Западное Прибайкалье): новый тип палеоклиматических сигналов высокого разрешения // ДАН. 2008. Т. 421, № 3. С. 391–398.
- Bischoff W. D., Sharma S. K., Mackenzie F. T. Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study // Amer. Miner. 1985. V. 70. P. 581–589.
- Danphin Y. Infrared spectra and elemental composition in recent biogenic calcites: relationships between the ν_4 band wavelength and S_2 and Mg concentrations // Appl. Spectr. 1999. V. 53, No 2. P. 184–190.
- Last W. M., Ginn F. M. // Saline systems. 2005; 1: 10. doi: 10.1186/1746-1448-1-10.
- Solotchina E. P., Prokopenko A. A., Kuzmin M. I. et al. Climate signals in sediment mineralogy of Lake Baikal and Lake Hovsgol during the LGM-Holocene transition and the 1-Ma carbonate record from the HDP-04 drill core // Quatern. Intern. 2009. V. 205. P. 38–52.