

Спектроскопия как основа для типизации карбонатных минералов

Актуальна задача разработки новых методик исследования особенностей структуры карбонатных минералов и их типизации на этой основе, поскольку традиционные минералогические и геохимические методы не всегда эффективны при решении вопросов их типоморфизма [3—5]. На основании количественных характеристик дефектности структуры нами разработана новая схема типизации кальцитов, доломитов, магнезитов разного состава, возраста и генезиса. В качестве зонда дефектности использованы спектроскопические (ЭПР и люминесцентные) свойства типичного для карбонатов примесного иона Mn^{2+} , изоморфно замещающего ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Аналитические линии, связанные с ионом Mn^{2+} на спектрах ЭПР и люминесценции, могут быть охарактеризованы рядом численных значений: положением максимума, шириной, интенсивностью и динамикой изменения этих параметров при изменении температуры наблюдения. Заметим при этом, что значения максимумов линий от иона Mn^{2+} как в разных карбонатных матрицах, так и в разных структурных положениях (в позициях Ca^{2+} и Mg^{2+}) в одном минерале доломите несколько различны; это позволяет проводить с использованием машинной обработки анализ спектров многофазных поликристаллических образцов (систем).

Физические аспекты, связанные с природой вариаций по образцам одного минерального вида отмеченных выше параметров спектров иона Mn^{2+} , проанализированы нами ранее [1]. Ниже рассматриваются приложения этих результатов для типизации карбонатных минералов.

Наиболее наглядно вариации экспериментальных данных можно представить на двух диаграммах (рис. 1, 2). На первой из них демонстрируется соотношение ширины линии ЭПР иона Mn^{2+} (dH) и параметра W , равного отношению яркостей рентгенолюминесценции (РЛ) иона Mn^{2+} при 300 и 77 К. Все исследованные карбонаты (более 1000 проб) образуют на ней единый тренд. Он начинается (поле I) с низкодефектных образцов, характеризующихся малыми (0.5—1.5 Гс) значениями ширины dH и высокими (существенно больше единицы) значениями параметра W , что соответствует случаю значительного тушения яркости РЛ иона Mn^{2+} при охлаждении образцов от 300 до 77 К. В поле I расположено подавляющее большинство мраморизованных разностей (кальцитовые и доломитовые мраморы, а также рудные магнезиты забайкальских месторождений). Тренд продолжают образцы средней и повышенной дефектности (поля II и III) со значениями $dH=1.5—5$ Гс, $W=2.0—1.0$ и $dH=5—15$ Гс, $W=0.7—1.0$, соответственно. Поля II и III образованы осадочными доломитами и кальцитами; в поле II расположены также некоторые мраморизованные разности. В конце тренда расположены высокодефектные образцы (поле IV), характеризующиеся высокими (более 15 Гс) значениями ширины линии dH и низкими (существенно меньше единицы) значениями параметра W , что соответствует случаю разгорания яркости РЛ иона Mn^{2+} при охлаждении. Высокодефектные разности представлены преимущественно кальцитами (из высокотемпературных карбонатитов, гидротермальной серии медноколчеданных месторождений, хрусталеносных жил и др.), и лишь единичные пробы доломитов расположены в поле высокодефектных образцов. Таким образом, для кальцитов реализуется более широкий диапа-

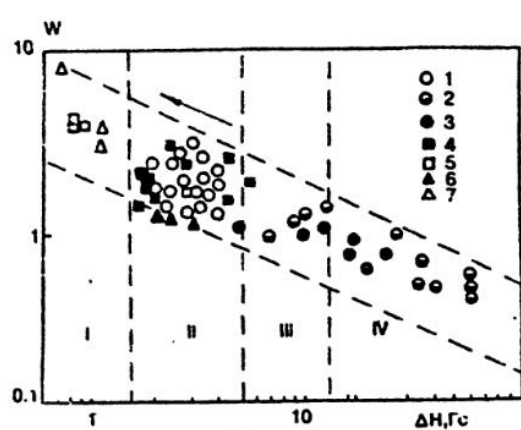


Рис. 1

Рис. 1. Соотношение ширины (dH) линии ЭПР иона Mn^{2+} и температурного параметра рентгенолюминесценции (W) в карбонатных минералах.

1, 2 — кальциты колчеданоносных палеогидротермальных полей Южного Урала (1 — известняки удаленных фаций, 2 — околорудные известняки и обломки известняков, составляющих надрудные гидротермокарстовые брекчии); 3 — техногенные кальциты из нефтепромыслового оборудования Западной Сибири; 4, 5 — вмещающие доломиты и 6, 7 — рудные магнезиты Саткинского и Забайкальских магнезитовых месторождений

Рис. 2. Соотношение яркости термостимулированной люминесценции в кальцитах (пик 330K), доломитах (пик 300K), магнезитах (пик 220—230K) и яркости рентгеностимулированной люминесценции ионов Mn^{2+} при этих же температурах в карбонатных минералах. Условные обозначения те же, что на рис. 1

зон вариаций дефектности. Высокодефектные разности содержат наибольшее количество изоморфных примесей ионов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , и др. и соответствуют, как правило, высокотемпературным условиям образования в присутствии флюидов, обогащенных рудными элементами. Конечные низко- и высокодефектные разности кальцитов характеризуются различными значениями температуры диссоциации молекулы $CaCO_3$, различными параметрами ячейки (в частности, параметр C_0 снижается от 17.062 в низкодефектных до 17.030 Å в высокодефектных) и другими, традиционно измеряемыми физическими константами минерала. Для доломитов диапазон вариаций дефектности несколько уже, причем он ограничен со стороны высокодефектных разностей. По данным ДТА, конечные низко- и высокодефектные разности доломитов различаются температурами диссоциации как магнезитовой (от 770 до 820°C), так и кальцитовой (от 915 до 940°C) молекулы: более дефектные разности имеют меньшие температуры диссоциации. Все исследованные магнезиты характеризуются низкой степенью дефектности и нешироким диапазоном ее вариаций; по данным ДТА, температура диссоциации их молекулы колеблется в пределах 705—730°C: более дефектные разности так же, как и доломиты имеют меньшие температуры диссоциации.

На второй предложенной диаграмме (см. рис. 2) демонстрируется соотношение интенсивности полосы излучения ионов Mn^{2+} в пике термостимулированной (ТСЛ) 300—350 K (в кальцитах), 300—320 K (в доломитах), 220—230 (в магнезитах) и яркости РЛ ионов Mn^{2+} при этих же температурах. Кальциты заполняют на диаграмме поле между изолиниями с отношениями $Q = I(ТСЛ)/I(РЛ) = 0.01—1.0$. Магнезиты и доломиты расположены в поле между изолиниями $Q = 0.4—1.0$. Согласно [1], отношение Q характеризует концентрацию оптически активных центров захвата, связанных с указанными пиками ТСЛ. Таким образом, образцы вдоль изолиний ($Q = const$) характеризуются близкими содержаниями этих центров, т.е. близким уровнем дефектности. Нами отмечено, что метаморфизованные разности образуют серию в области изолинии $Q = 1.0$, осадочные — поле

между изолиниями $Q=0.4-1.0$, гидротермально-осадочные — поле между изолиниями $Q=0.01-0.4$.

Проиллюстрируем возможности изложенного методического подхода к решению некоторых практически важных геологических вопросов.

Для палеогидротермальных полей медноколчеданных месторождений Урала (Молодежное, Ново-Сибайское, Октябрьское, Александровское, Бурибайское и др.) были изучены [2] карбонатные минералы из различных фаций известняков, включающие и разности, удаленные от рудных полей, из гидротермально-осадочных и из околорудных карбонатных жил, из красноцветных известняков и надрудных гидротермокарстовых отложений, из придонно-метасоматических карбонатолитов. На диаграммах отмеченные фации хорошо обособляются — осадочные карбонаты характеризуются средним уровнем дефектности, гидротермально-осадочные — высоким, что открывает возможность спектроскопического картирования палеогидротермальных полей.

Изучены также доломиты и магнезиты Саткинского и ряда забайкальских месторождений. Околорудные изменения вмещающих плитчато-, брекчевидно-слоистых и мегристаллических доломитов, их мраморизация вплоть до образования доломитовых черно-белых полосчатых мраморов сопровождается снижением их дефектности (стрелки на рис. 1 и 2). При этом видно, что вмещающие доломитовые мраморы Забайкалья менее дефектны, чем саткинские. Это связано с более высокой (эпидот-амфиболитовой) фацией их метаморфизма, тогда как Саткинское месторождение залегает в толще доломитов, метаморфизм которых не выше низов зеленосланцевой фации. Магнезиты располагаются на диаграммах в двух неперекрывающихся зонах, соответствующих саткинским и забайкальским пробам. Причем саткинские магнезиты различной зернистости (от мелкозернистых до фенокристаллов), а также образцы из различных по структуре и взаимоотношениям тел (согласных и секущих) обладают близкой дефектностью, несколько большей, чем забайкальские. Полученные данные позволяют говорить, во-первых, о наследовании магнезитами уровня дефектности структуры исходного доломитового материала и, во-вторых, об одноактности формирования залежей кристаллического саткинского магнезита.

Известняки и доломиты верхнего палеозоя Урала, рифея Урала и Австралии (хемо- и фитогенные, всего более 500 проб) на диаграммах занимают поля II и III: они характеризуются средним уровнем дефектности ($dH=1.3-13$ Гс, $W=2.2-0.7$ [1]). Закономерных временных изменений дефектности проб, как в разрезе рифея, так и при его сопоставлении с палеозоем не установлено; полученные данные позволяют говорить о том, что механизмы и условия осадконакопления в этих геологических эпохах качественно близки. При этом отмечено, что для палеозойских известняков и доломитов, содержащих фауну, дефектность возрастает по мере опреснения бассейна осадконакопления. Это связано с повышенным содержанием изоморфных примесей ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} в структуре этих минералов из-за их повышенного содержания в среде осадконакопления (в морской воде относительные содержания $Mn/(Mg+Ca)=0.0000011$ и $Fe/(Mg+Ca)=0.0000057$, а в речной — 0.001 и 0.035, соответственно [4]). Для фитогенных карбонатов, содержащих строматолитовые постройки — биогермы, установлены периодические вариации дефектности у различных слоев строматолита. Они интерпретированы как связанные с суточными (приливно-отливными) и сезонными колебаниями жизнедеятельности синезеленых водорослей, вследствие чего возникают колебания Eh-pH окружающей среды и дефектности осаждающегося карбоната.

Подавляющее большинство проб техногенных карбонатов из нефтепромыслового оборудования Западной Сибири характеризуется средней-высокой дефектностью. По-видимому, это объясняется относительно высокими P-T условиями их роста (до 280—300 атм и 65—80°C на подземных участках), при которых происходит эффективный захват в структуру ионов примесей. Содержание последних в пластовых и буровых водах весьма значительно. Явной зависимости дефектности карбонатов от P-T условий, химизма среды и скорости роста кристаллов установить не удается, по видимому, из-за их суперпозиционного воздействия. Особо отметим, что техногенные карбонаты образуют единый тренд с природными.

Установленная эмпирическая закономерность по вариациям дефектности разных карбонатных минералов связана с особенностями (в первую очередь с температурой) их

образования и условиями эволюции (фазией метаморфических преобразований, составом флюидов при метасоматозе и др.).

Авторы благодарят Б.И. Чувашева, В.И. Козлова, В.В. Масленникова, Н.И. Андреева, С.С. Потапова за предоставленные образцы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-05-8457).

Список литературы

1. Вотяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993.
2. Вотяков С.Л., Масленников В.В., Борисов Д.Р., Крохалев В.Я. Спектроскопические особенности карбонатов колчеданоносных палеогидротермальных полей Южного Урала // Уральский минералогический сборник. 1994. № 3. С. 142—149.
3. Карбонатные породы. Генезис, распространение, классификация, физико-химическая характеристика и методы исследования / Под ред. Дж. Чилингара, Г. Бисселла, Р. Фэйрбриджа. М.: Мир, 1971.
4. Ферхуген Д., Тернер Ф., Вейс Л. и др. Введение в общую геологию. М.: Мир, 1974. Т. 2.
5. Carbonates: mineralogy and chemistry. Vol. 11, Michigan 1983.