

С.Л. Вотяков, И.М. Горохов, Д.Р. Борисов, А.Б. Кузнецов, А.А. Краснобаев

К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННОЙ СОХРАННОСТИ КАРБОНАТОВ ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Одна из основных задач стронциевой изотопной стратиграфии - реставрация условий осадконакопления и перекристаллизации карбонатных отложений. Однако для этих отложений характерны значительные постседиментационные нарушения изотопных систем; в связи с чем актуальной представляется задача разработки новых методик отбора наименее измененных образцов, поскольку традиционные петрографические и геохимические подходы [10] не всегда эффективны. Ранее [1, 2] на основании количественных характеристик дефектности структуры карбонатов разного состава, возраста и генезиса нами была предложена схема их типизации; в качестве зонда дефектности использованы спектроскопические (ЭПР и люминесцентные) свойства типичного для карбонатов примесного иона Mn^{2+} , изоморфно замещающего ионы Ca^{2+} и (или) Mg^{2+} . В настоящей работе предпринята попытка использовать эту методику для оценки постседиментационной сохранности карбонатных минералов.

В качестве объекта исследования выбраны 22 образца известняков и 10 доломитов уксской, миньярской и инзерской свит стратотипа рифея Южного Урала. Результаты петрографического изучения образцов, их минеральный состав приведены в работах [3-5], а химический состав карбонатной составляющей - в табл.1, 2. Спектроскопические исследования были выполнены в ИГГ УрО РАН (г.Екатеринбург) по методикам, описанным ранее [1]: рентгенолюминесцентный (РЛ) анализ - в диапазоне температур 77-400° К; термостимулированная люминесценция (ТСЛ) наблюдалась после низкотемпературного (при 77° К) рентгеновского облучения образцов; ЭПР исследование выполнено на спектрометре X-диапазона РЭ-1306 при температуре 300° К. В ряде проб, характеризующихся существенной оптической неоднородностью, были выделены и изучены спектроскопическими методами две фракции карбонатов - светлая и темноокрашенная. В ходе изучения Rb-Sr состава, выполненного в ИГГД (г.Санкт-

Т а б л и ц а 1

Спектроскопические параметры ионов Mn^{2+} и химический состав известняков свит верхнего рифея.

N п.п.	Номер образца	Свита	Элпр, отп.ед.	dH, Гс	Ирл (300 К), отп.ед.	Ирл (77 К), отп.ед.	Игсл, отп.ед.	W	Q	Mn, мкг/г	Fe, мкг/г	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{\Delta\Delta}$	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{ук}$
1	442-24	uk	171	2,6	976	498	1447	1,96	1,5	121	223	0,1	53	0,71239	0,71188
2	442-23	uk	47	2,6	183	111	304	1,65	1,7	22	132	0,1	313	0,70579	0,70545
3	442-22	uk	84	2,2	196	122	362	1,61	1,8	31	279	0,4	148	0,70756	0,70598
4	442-21	uk	99	2,1	366	225	729	1,63	2,0	33	343	0,4	109	0,70785	0,70649
5	442-18св	uk	93	2,1	301	179	521	1,68	1,7	34	247	0,3	106	0,70933	0,70650
6	442-18гм	uk	138	2,5	373	234	424	1,59	1,1	34	247	0,3	106	0,70933	0,70650
7	442-16	uk	97	2,5	476	196	650	2,43	1,4	50	607	0,6	117	0,71119	0,70725
8	442-11	uk	224	2,9	250	221	202	1,13	0,8	101	1116	0,2	715	0,70612	0,70581
9	442-9	uk	314	3,5	291	278	145	1,05	0,5	223	1702	0,2	281	0,70694	0,70583
10	426-64	in	98	2,6	305	190	409	1,61	1,3	32	388	0,3	175	0,70621	0,70557
11	426-62	in	124	2,6	294	207	497	1,42	1,7	45	946	0,3	169	0,70628	0,70565
12	58-1	in	218	2,9	746	466	1133	1,60	1,5	232	1817	0,3	118	0,70623	0,70567
13	438-12	in	100	2,1	158	138	255	1,14	1,6	21	313	0,1	605	0,70542	0,70532
14	438-9	in	80	2,6	158	110	254	1,44	1,6	21	323	0,1	520	0,70542	0,70525
15	438-6	in	95	2,6	229	61	149	3,75	0,7	19	222	0,1	514	0,70536	0,70532
16	441-24	in	38	2,1	68	50	83	1,36	1,2	17	869	0,2	255	0,70569	0,70537
17	441-20	in	59	2,2	99	69	140	1,43	1,4	15	331	0,2	423	0,70556	0,70528
18	441-18	in	93	2,1	380	195	515	1,95	1,4	44	423	0,2	411	0,70554	0,70534
19	373-16	in	230	2,7	525	407	733	1,29	1,4	94	705	0,3	151	0,70742	0,70648
20	373-16гм	in	208	2,0	595	436	753	1,36	1,3	94	705	0,3	151	0,70742	0,70648
21	373-16св	in	360	2,5	521	347	814	1,50	1,6	94	705	0,3	151	0,70742	0,70648
22	373-13	in	32	1,7	105	113	537	0,93	5,1	11	156	0,1	591	0,70627	0,70579
23	373-10	in	55	2,7	96	57	137	1,68	1,4	18	461	0,1	439	0,70621	0,70571
24	55-4	in	280	2,6	736	524	1210	1,40	1,6	86	646	0,1	77	0,70884	0,70888
25	131-3	kt	630	4,6	774	667	534	1,16	0,7	383	2478	0,3	518	0,70747	0,70683

Примечание. Элпр, dH- интенсивности и ширины линий ЭПР иона Mn^{2+} в позиции Ca^{2+} ; Ирл, Игсл- интенсивности РЛ и ТСЛ; Q - относительное содержание оптически активных центров захвата, $W = \text{Ирл (300 К)} / \text{Ирл (77 К)}$.

Спектроскопические параметры ионов Mn^{2+} и химический состав доломитов
миньярской свиты верхнего рифея.

N п.п.	Номер образца	Iэпр(1), отн.ед.	Iэпр(2), отн.ед.	dH(1), Гс	dH(2), Гс	L	Iрл (300 К), отн.ед.	Iрл (77 К), отн.ед.	Iтсл, отн.ед.	W
1	426-35	158	208	2,8	2,4	7,6	722	505	1230	1,4
2	426-33	89	132	2,8	1,9	6,7	246	201	456	1,2
3	426-31	64	72	2,9	2,1	8,9	410	311	689	1,3
4	426-24	78	115	2,6	1,8	6,8	316	305	945	1,0
5	426-20св	171	174	2,8	2,0	9,8	468	383	942	1,2
6	426-20тм	137	220	3,1	2,2	6,2	1535	1031	2622	1,5
7	426-18	81	123	2,7	1,8	6,6	349	296	2170	1,2
8	426-14	178	158	3,0	2,2	11,3	1153	941	698	1,2
9	426-8	161	278	3,0	1,7	5,8	424	343	360	1,2

N п.п.	Номер образца	Q	Mn, мкг/г	Fe, мкг/г	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	($^{87}Sr/^{86}Sr$) _{AA}	($^{87}Sr/^{86}Sr$) _{ук}
1	426-35	1,7	96	236	0,1	68	0,70737	0,70628
2	426-33	1,9	63	150	0,2	103	0,70838	0,70587
3	426-31	1,7	68	88	0,5	44	не опред.	0,70614
4	426-24	3,0	51	101	0,2	70	0,70717	0,70602
5	426-20св	2,0	101	145	0,1	75	0,70812	0,70615
6	426-20тм	1,7	101	145	0,1	75	0,70812	0,70615
7	426-18	6,2	44	143	0,1	55	не опред.	0,70577
8	426-14	0,6	115	220	0,8	54	0,71338	0,70834
9	426-8	0,8	96	623	0,1	28	0,70886	0,70756

П р и м е ч а н и е. Iэпр(1,2) - интенсивности, dH(1,2) - ширины линий ЭПР иона Mn^{2+} в позиции Ca^{2+} и Mg^{2+} , соответственно.

Петербург), использовался распространенный методический прием, состоящий в определении отношений $^{87}Sr/^{86}Sr$ в двух различных карбонатных фазах, полученных последовательным растворением каждого образца в 1,0 N ацетате аммония и 10%-ной уксусной кислоте. В каждой из двух растворенных фаз (далее условно AA- и УК-фазы) изотопный состав Sr определялся на многоколлекторном масс-спектрометре Finnigan MAT 261 в режиме одновременной регистрации ионных токов всех изотопов.

Рассмотрим спектроскопические результаты, представленные на трех диаграммах (рис.1-3). Первая демонстрирует соотношение ширины линии ЭПР иона Mn^{2+} (dH) и параметра W, равного отношению яркостей РЛ иона Mn^{2+} при 300 и 77° К. Ранее [2] нами на основании анализа большой (до 1000) статистической выборки образцов карбонатов различного генезиса и возраста (от рифейских до современных образований), природных био-, фито- и хемогенных, а также техногенных было показано, что все они образуют на диаграмме (dH- W) единый тренд, т.е. могут рассматриваться как закономерно меняющаяся спектроскопические свойства совокупности; внутри этой совокупности дискретность карбонатов определяется их генезисом, проявлением которого являются вариации примесного состава и дефектности структуры. Было выделено как минимум три уровня (поля) дефектности карбонатов. Поле I (рис.1) объединяет низкодефектные кальцитовые и доломитовые мраморы; продолжающее тренд поле II включает хемогенные, ракушняковые и фитогенные (строматолитовые) известняки и доломиты рифея и палеозоя морских, лагунных и пресноводных бассейнов осадконакопления; карбонаты поля II относятся к среднедефектным разностям. Напротив, карбонаты поля III - к высокодефектным; они включают техногенные и рудные кальциты (из околорудных карбонатных жил, гидротермокарстовых отложений медноколчеданных месторождений и др.). Из сопоставления карбонатов можно заключить, что направление II → I, в геологическом понимании, отвечает возрастанию уровня метаморфизма, а направление I → III возрастанию интенсивности гидротемально-метасоматической проработки.

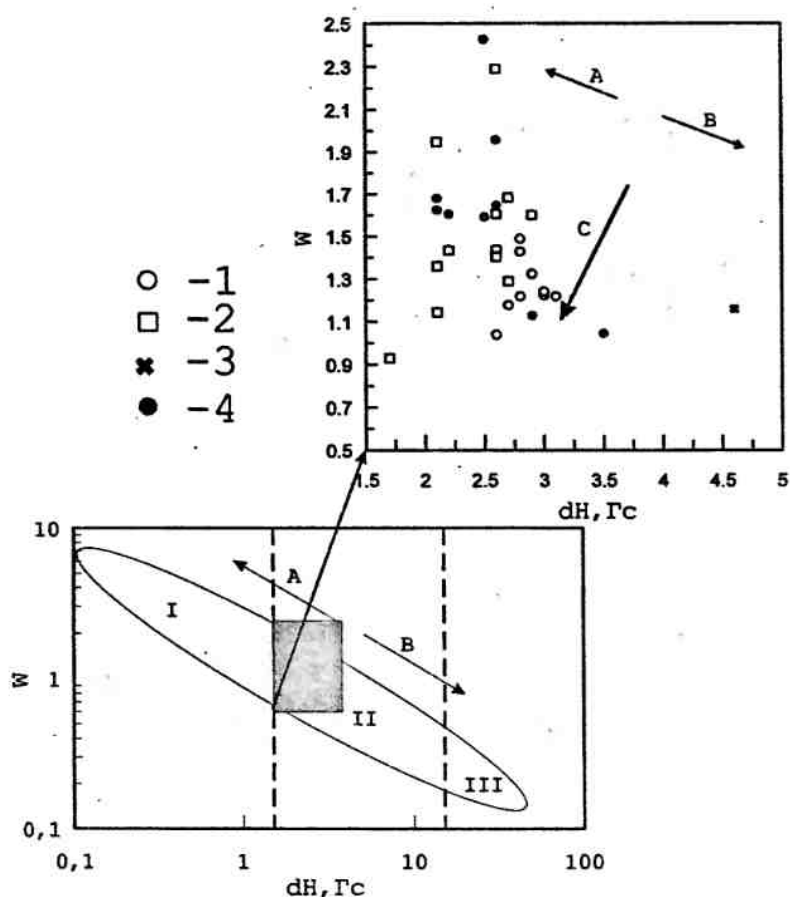


Рис.1. Соотношение ширины (dH) линий ЭПР иона Mn^{2+} и температурного параметра РЛ (W) иона Mn^{2+} в карбонатах стратотипа рифея Южного Урала.

1- миньярская, 2- инзерская, 3- катавская, 4- укская свиты. Стрелка А - метаморфическая переработка карбонатов, В - воздействие гидротермально-метасоматических процессов, С - увеличение постседиментационных изменений карбонатов.

Все исследованные пробы характеризуются средним уровнем дефектности, типичным для малоизмененных осадочных карбонатов: соответствующие им точки расположены на рис.1 в поле II, причем ширина линий ЭПР dH примесных ионов Mn^{2+} варьирует у них незначительно (пределах $\pm 0,6$ Гс); для проб миньярской свиты эти величины вообще практически совпадают в пределах погрешности методики. Это позволяет предположить, что степень постседиментационных изменений практически одинакова для всех образцов и, по-видимому, весьма незначительна по отношению к чувствительности параметра dH . Анализ численных данных по параметру W показывает, что в рамках изученной выборки некоторые отклонения в направлении С от генерального тренда I $\rightarrow$ III, обусловленные уменьшением величины W , должны фиксировать увеличение дефектности проб. В оптически неоднородных пробах значения ширины линий dH и параметра W несколько (в пределах 10%) различны в темной и светлой разностях, т.е. оптическая гетерогенность проб карбонатов отражается и в их неоднородности по степени дефектности. Заметим при этом, что дефектность может быть выше как в темной, так и в светлой разности, т.е. окраска породы однозначно не коррелирует с "качеством" кристаллов карбонатов.

Вторая диаграмма (рис.2) демонстрирует соотношение яркости РЛ иона Mn^{2+} и интенсивности его ЭПР-сигналов в карбонатах стратотипа рифея Южного Урала. Видно, что наблюдается практически пропорциональная связь между этими величинами, что имеет место, как отмечалось нами ранее [1], только в рамках отдельных совокупностей близких по генезису и дефектности образцов. В общем случае как яркость свечения иона-люминогена Mn^{2+} , так и интенсивность его ЭПР-сигнала связаны с концентрацией примесного марганца существенно нелинейной зависимостью, и только для ограниченной выборки образцов с близкими кристаллохимическими свойствами, к каковым, по-видимому, может быть отнесена и данная коллекция, связь с концентрацией этих изоморфных ионов пропорциональная, что явно прослеживается по данным табл.1, 2. Следуя идее обогащения карбонатов малыми элементами (в частности, Mn , Fe) и обеднения ионами Sr^{2+} в ходе постседиментационных изменений [7-10], ряд по возрастанию интен-

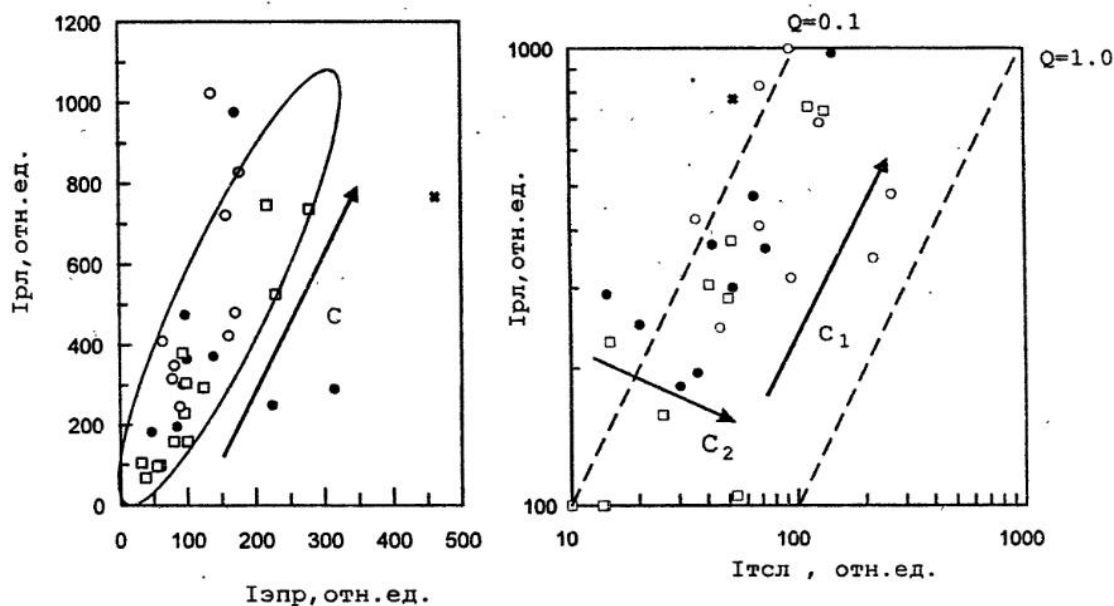


Рис.2. Соотношение яркости РЛ ионов Mn^{2+} и интенсивности сигнала ЭПР иона Mn^{2+} в карбонатах из стратотипа рифея.

Условные обозначения здесь и далее те же, что на рис.1

Рис.3. Соотношение яркости рентгенолюминесценции ионов Mn^{2+} при 300 К и термостимулированной люминесценции в кальцитах (пик 330 К) и доломитах (пик 300 К) стратотипа рифея

сивностей сигналов ЭПР и РЛ от Mn^{2+} , отмеченный стрелкой С на рис.2, можно рассматривать как ряд с возрастанием этих изменений, связанных с привнесением ионов Mn^{2+} в структуру карбонатов. Данное утверждение следует рассматривать как рабочую гипотезу, ибо строгими его доказательствами мы не располагаем.

Третья диаграмма (рис.3) демонстрирует соотношение интенсивности (I) полосы излучения ионов Mn^{2+} в пиках ТСЛ (с максимумами 300-350 К в кальцитах и 300-320 К в доломитах) и яркости РЛ ионов Mn^{2+} при этих же температурах; при этом вариации параметра $Q = I(ТСЛ)/I(РЛ)$ связаны с изменениями концентраций так называемых оптически активных центров захвата [1], что в свою очередь коррелирует с дефектностью материала. Как было показано в работе [2], люминесцентный анализ подтверждает реальность единого генетического тренда, объединяющего карбонатные минералы различного происхождения; генетические группы карбонатов на диаграмме $I(ТСЛ)-I(РЛ)$ четко обособляются, указывая на взаимосвязь параметров ТСЛ и РЛ с их структурным несовершенством и примесным составом. При этом большая часть метаморфизованных разностей карбонатов группируется вдоль изолинии $Q=1.0$, осадочных - между $Q=1.0$ и 0.2 , гидротермально-метасоматических - между $Q=0.4$ и 0.02 . Наиболее яркой ТСЛ и РЛ обладают мраморизованные разности карбонатов, пониженной - гидротермально-метасоматические и техногенные. В целом, градиация карбонатов на I-III типы, описанная выше, сохраняется.

Как видно из рис.3, по образцам известняков и доломитов стратотипа рифея Южного Урала яркости свечения РЛ и ТСЛ варьируют весьма значимо, что связано с вариациями содержания как иона-люминогена Mn^{2+} , так и оптически активных центров захвата Q , способных к перезарядке при рентгеновском облучении. В целом, учитывая высказанное предположение, по-видимому, можно говорить, что не только с ростом содержания ионов-люминогенов Mn^{2+} , но и величины Q возрастает степень изменения карбонатов. Таким образом, две тенденции, отмеченные стрелками C_1 и C_2 на рис.3, указывают направления роста постседиментационных изменений образцов. Заметим, что в известняках укской свиты фиксируется близкая к пропорциональной связь яркости пика ТСЛ и яркости РЛ (см. рис.3), т.е. содержание в них центров захвата Q , связанных с пиком ТСЛ, практически постоянно. Напротив, в доломитах миньярской и известняках инзерской свит отклонения от пропорциональности более значимые, что свидетельствует о значимых колебаниях в последних концентрации центров захвата Q .

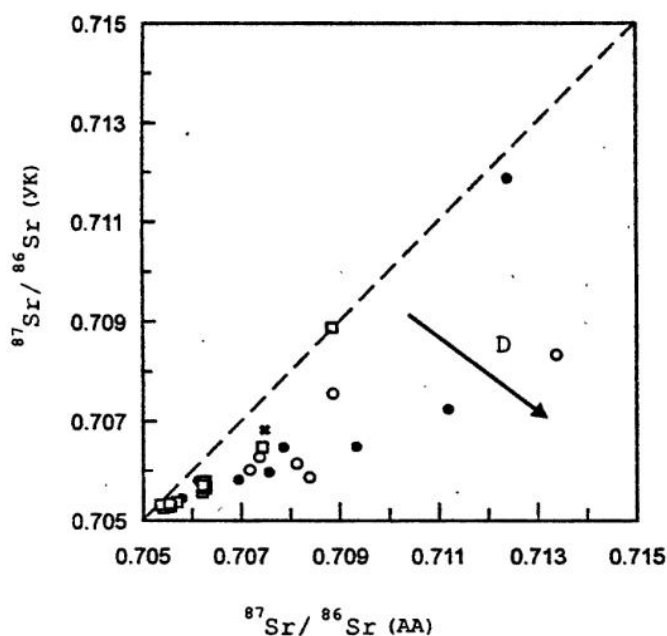


Рис.4. Соотношение изотопного состава в карбонатах стратотипа рифея, растворенных в уксусной кислоте и ацетате аммония.

Стрелка D - увеличение "изотопной" неоднородности проб

По спектроскопическим данным нами были также проведены оценки степени упорядочения L ионами Mn^{2+} двух неэквивалентных (Mg и Ca) позиций в доломите (табл.2). Для низкопримесных (слабоизмененных) доломитов значения L, равные отношению $10 \cdot I(Mn \rightarrow Mg) / I(Mn \rightarrow Ca)$, лежат в пределах 5-6. По мере увеличения дефектности образцов (их постседиментационных изменений?) параметр L возрастает до 7-11. Ранее многими авторами (см. например [1,6]) указывалось на зависимость параметра L от температурных воздействий на доломиты, причем приводились взаимоисключающие данные - как рост, так и уменьшение L в зависимости от температуры воздействия. Не вдаваясь в данный дискуссионный вопрос, отметим чисто качественный момент - чувствительность параметра L к воздействиям, в том числе и к постседиментационным флюидам, что, по-видимому, и фиксируется для данной выборки образцов.

Подводя итоги, можно говорить, что двумя независимыми экспериментальными методиками (ЭПР и люминесценцией) явно фиксируется пропорциональное изменение дефектности карбонатов, которое может трактоваться как обусловленное постседиментационными изменениями проб. Влияние на карбонаты постседиментационных флюидов вызывает рост яркости свечения РЛ, ТСЛ и сигналов ЭПР от ионов Mn^{2+} , а также увеличение содержания в них оптически активных центров захвата, связанных с пиком ТСЛ.

Возникает вопрос о количественных критериях оценки степени измененности (сохранности) проб по спектроскопическим данным. Очевидно, что, оставаясь в рамках одних спектроскопических методик исследования, предложить подобные критерии не представляется возможным; необходимо привлечение результатов исследования другими методами.

Известны [3-5] численные эмпирические критерии для выделения образцов с низкой степенью постседиментационных изменений по содержаниям примесных микроэлементов: $Mn/Sr < 0,2$; $Fe/Sr < 5$; $Rb/Sr < 0,001$. Сопоставление полученных спектроскопических результатов с геохимическими (см. табл.1, 2) показывает их качественное соответствие: увеличение интенсивностей сигналов от ионов Mn^{2+} и величины Q, в целом, идет пропорционально росту приведенных отношений в пробах. Однако явно выделяется ряд нестыкующихся результатов, которые, по-видимому, обусловлены тем, что на спектроскопические данные по ионам Mn^{2+} влияют также и другие примесные ионы, структурные нарушения решетки. Вследствие этого провести строгое сопоставление и распространить численные эмпирические геохимические критерии на значения интенсивностей сигналов от ионов Mn^{2+} в пробах, постседиментационными изменениями которых можно пренебречь, не удастся.

Для подавляющего большинства образцов из изученной серии карбонатов стратотипа рифея значения отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в двух фазах (АА и УК, полученных при последовательном растворении проб в ацетате аммония и уксусной кислоте) различаются между собой весьма значительно (см. табл.1, 2, рис.4), т.е. исходные пробы по $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношению весьма неоднородны, причем стрелка D на рис.4 обозначает увеличение изотопной неоднородности (гетерогенности) проб. Сопоставление спектроскопических данных с изотопными показывает, что явной корреляции разности $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{АА}} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{УК}}$, характеризующей изотопную неоднородность, со степенью измененности образцов, оцененной по величине сигналов от ионов Mn^{2+} , не прослеживается. На наш взгляд, причина несоответствия заключена в нетождественности понятий "изотопная неоднородность", фиксируемой при используемой технологии растворения проб, и "постседиментационная сохранность" карбонатных минералов. Методические исследования будут продолжены.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-05-64532).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вотяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: Наука, 1993. С. 233.
2. Вотяков С.Л., Краснобаев А.А. Спектроскопическая типизация карбонатов // Докл. РАН. В печати.
3. Горохов М.И., Семихатов М.А., Баскаков А.В. и др. Изотопный состав стронция в карбонатных породах рифея, венда и нижнего кембрия Сибири // Стратиграфия. Геология. Корреляция. 1995. Т.3, № 1. С.3-33.
4. Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. и др. Изотопный состав стронция в известняках инзерской свиты, Южный Урал // В печати.
5. Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Мельников Н.Н. Изотопные разновидности Sr в известняках каратауской серии, Южный Урал // В печати.
6. Angus J.G., Raynor B., Robson M. Reliability of experimental partition coefficients in carbonate systems evidence for inhomogeneous distribution of impurity cations // Chem. Geology. 1979. Vol.27. P.181-205.
7. Brand U., Veizer J. Diagenesis of a Multicomponent Carbonate System - I. Trace elements // J. Sediment. Petrol. Vol.50, № 4. P. 1219-1236
8. Derry L.A., Keto L.S., Jacobsen S.B., Knoll A.L., Swett K. Sr isotopic variations in upper proterozoic carbonates from svalbard and east Greenland // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. Vol. 53, № 9. P. 2331-2339.
9. Veizer J., Compston W., Clauer N., Schidlowski M. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in late proterozoic carbonates: evidence for a "mantle" event at - 900 Ma ago* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. Vol. 47, № 2 P. 295-302.
10. Reviews in mineralogy. Carbonates: mineralogy and chemistry / Editor Richard J. Reeder. Vol.11, 1983. P. 394.