

3. Ильинский Г.А. О парамофозах-кальцита по фатериту // Докл. АН СССР. 1958. Т. 121, № 3. С. 541-543.
4. Карлсон У.Д. Полиморфизм CaCO_3 и превращение арагонит-кальцит // Карбонаты: Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. С. 240-282.
5. Семенов Е.И. О возможном новом фторкарбонате редких земель // Вопросы минералогии, геохимии и генезиса месторождений редких элементов. М., 1959. С. 181-186. (Тр. ИМГРЭ; Вып. 2).
6. Donnay G., Donnay J.D.H. The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite and synchisite // Amer. Miner. 1953. Vol. 38. P. 932-963.
7. Easton A.J., Claugher D. Variations in a growth from of synthetic vaterite // Miner. Mag., 1986. Vol. 50. P. 332-336.
8. Kamhi S.R. On the structure of vaterite, CaCO_3 // Acta crystallogr. 1963. Vol. 16. P. 770-772.
9. McConnell J.D.C. Vaterite from Ballycraigy, Larne, Northern Ireland // Miner. Mag. 1960. Vol. 32. P. 535-544.
10. Meyer H.J. Bildung und Morphologie des Vaterits // Ztschr. Kristallogr. 1965. Bd. 121. S. 220-242.
11. Meyer H.J. Struktur und Fehlordnung des Vaterits // Ibid. 1969. Bd. 128. S. 183-212.
12. Sato M., Matsuda S. Structure of vaterite and infrared spectra // Ibid. Bd. 129. S. 405-410.

УДК 553.1

Н.В.Чуканов, В.И.Степанов

ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ КАРБОНАТОВ ГРУПП КАЛЬЦИТА И ДОЛОМИТА

Карбонаты групп кальцита и доломита включают ряд широко распространенных породообразующих минералов, входят в состав руд (сидерит, смитсонит, родохрозит, анкерит). Отсюда понятна необходимость разработки экспресс-методов анализа составов и структуры этих минералов.

ИК-спектры карбонатов $\text{R}_2^{2+}\text{CO}_3$ имеют простую структуру (рис. 1), определяемую колебаниями иона CO_3^{2-} : плоскими деформационными ($690-760 \text{ см}^{-1}$, ν_1), неплоскими ($840-900 \text{ см}^{-1}$, ν_2), симметричными валентными ($1000-1100 \text{ см}^{-1}$, ν_3) и асимметричными валентными ($1400-1500 \text{ см}^{-1}$, ν_4), причем полоса ν_3 в соответствии с правилами отбора отсутствует в спектрах карбонатов групп кальцита и доломита, что позволяет легко отличать их от карбонатов группы арагонита.

В настоящей работе предлагается простой ИК-спектральный метод идентификации тригональных карбонатов состава $\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_t\text{CO}_3$. Метод основан на измерении сдвигов $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ узких полос ν_1 и ν_2 относительно соответствующих полос в ИК-спектре чистого кальция, используемого в качестве эталона. ИК-спектры образцов, запрессованных в таблетки с КВг, регистрировали на спектрофотометре "Specord 75 1R" при спектральной ширине щели $0,6 \text{ см}^{-1}$. Высокая точность измерения $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ достигалась путем последовательного прописывания максимумов аналогичных полос исследуемого образца и эталона без остановки каретки самописца. Составы использованных образцов приведены на рис. 2, 3 и в таблице.

Рис. 1. ИК-спектры кальцита (1) и сидерита (2)

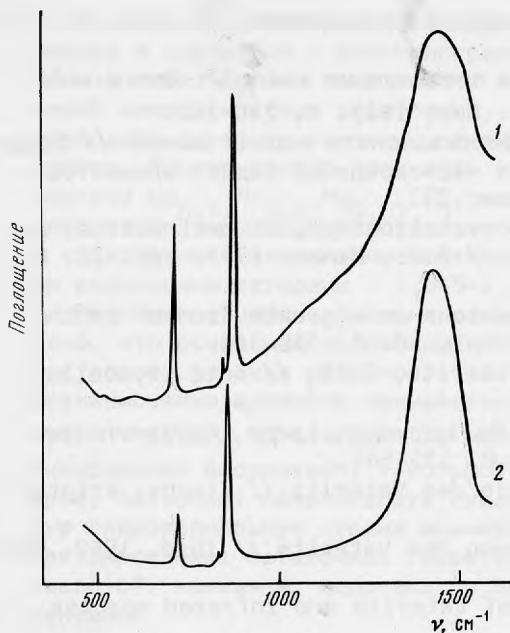


Рис. 2. Составы карбонатов с содержанием MgO <2,9%

Рис. 3. Составы карбонатов с содержанием CaO <2,3%

Рис. 1

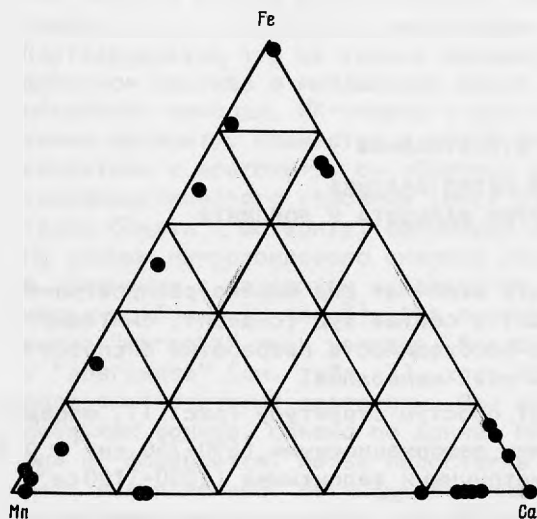


Рис. 2

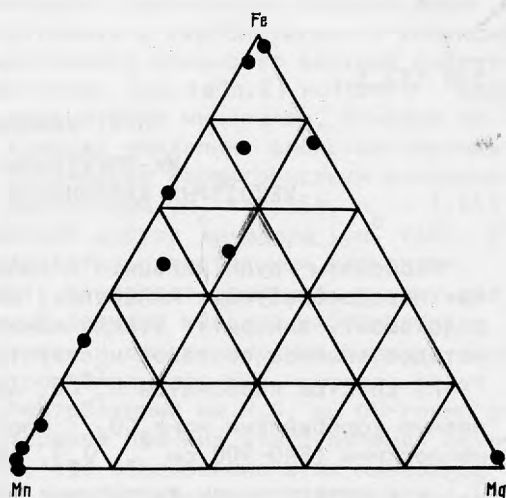


Рис. 3

На рис. 4 показаны положения спектральных полос изученных образцов в координатах $(\Delta\nu_1, \Delta\nu_2)$. Границы областей существования минеральных видов получены из экстраполяции линейных корреляций

$$\Delta\nu_1 = A_1y + B_1z + C_1t + D_1,$$

$$\Delta\nu_2 = A_2y + B_2z + C_2t + D_2$$

при условии $y + z + t = 1$ для бескальциевых карбонатов;

$$\Delta\nu_1 = A_3y + B_3z + C_3t,$$

$$\Delta\nu_2 = A_4y + B_4z + C_4t$$

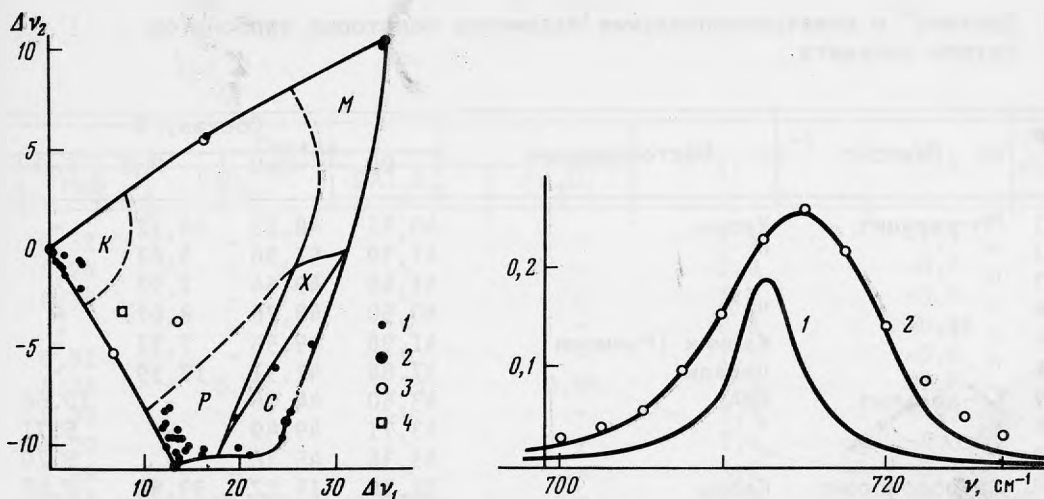


Рис. 4. Диаграмма спектральных параметров минералов групп кальцита (1 - экспериментальные точки, 2 - конечные члены) и доломита (3 - конечные члены, 4 - кутнагорит состава $Mn_{0,77}Mg_{0,14}Fe_{0,10}Ca_{0,98}CO_3$, Чехословакия)

Выделены области кальцита (K), магнезита (M), родохрозита (P), сидерита (C) и карбонатов $Mg_yFe_zMn_tCO_3$, $y, z, t < 0,5$ (X)

Рис. 5. ИК-спектры оптической плотности (усл. ед.) в области полосы ν_I чистого кальцита (1) и обр. 8 железистого кальцита (2)

Точки соответствуют лоренцевскому контуру

для марганцовистых и железистых кальцитов, причем вблизи конечных членов изоморфного ряда сидерит-родохрозит принимались различные значения A_i, B_i, C_i .

Полученная диаграмма позволяет определять карбонаты Ca, Mg, Fe, Mn с точностью до минерального вида. Для трехкомпонентных карбонатов возможно также количественное определение состава. Так, для бескальциевых сидеритов ($x = 0$) линейный корреляционный анализ приводит к следующим соотношениям:

$$y = (4,82 \Delta\nu_I - \Delta\nu_2 + 66,1) : 72,3,$$

$$t = 1,97 - (\Delta\nu_I : 12,5) + 1,16 y,$$

$$z = 1 - y - t.$$

Использование этих соотношений позволяет избежать трудности, возникающие при рентгенографической идентификации сидеритов и связанные с тем, что при одновременном вхождении в кристаллическую решетку ионов Mg и Mn их влияние на параметры ячейки может компенсироваться [2,3].

Важно отметить, что кальциты, магнезиты, родохрозиты, бескальциевые сидериты и карбонаты состава $Mg_yFe_zMn_tCO_3$ ($y, z, t \leq 0,5$), а также [5,6] сферокобальтиты и гаспеиты дают на диаграмме ($\Delta\nu_I, \Delta\nu_2$) области, не перекрывающиеся как между собой, так и с областями доломитов, кутнагоритов и анкеритов. Для чистого сферокобальтита $\Delta\nu_I = 35 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_2 = -7 \text{ см}^{-1}$; для гаспеита $\Delta\nu_I = 39 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_2 = 0$ [5]. Исключением является смитсонит, для которого $\Delta\nu_I = 2I$, $\Delta\nu_2 = -6$ [5]. Поэтому данная методика ог-

Составы* и спектроскопические параметры некоторых карбонатов группы кальцита

№ п/п	Минерал	Месторождение	Состав, %			
			CO ₂	CaO	MnO	FeO
1	Mn-кальцит	Керчь	40,51	48,13	10,12	-
2	"	"	41,39	51,56	5,87	-
3	"	"	41,40	49,64	7,92	-
4	"	"	40,50	48,76	8,07	-
5	" 2*	Капник (Румыния)	41,98	49,55	7,33	-
6	"	Джезды	37,84	42,31	17,39	-
7	Fe-кальцит	КМА	43,50	44,96	-	10,66
8	"	"	43,71	49,49	-	5,71
9	"	"	43,36	45,36	-	9,20
10	Ca-родохрозит	Керчь	32,10	14,12	39,50	0,68
11	"	"	38,65	15,01	43,65	-
12	"	Капник (Румыния)	32,12	13,71	41,71	-
13	Fe-родохрозит	Моравия	35,67	2,01	54,63	6,52
14	"	Кара-Оба	32,13	2,22	45,12	19,40
15	Родохрозит	Сапальское	37,66	1,00	59,36	-
16	"	Первомайское (Иркутская обл.)	30,01	1,57	55,86	1,35
17	Олигонит	Кара-Оба	31,76	0,87	27,69	39,87
18	"	Нижний Згид (Северная Осетия)	38,8	1,48	27,59	29,18
19	Магнезит	Кемпирсай	51,53	-	0,41	2,55
20	Ca-сидерит 3*	Керчь	25,07	10,35	1,65	42,35
21	" 3*	"	31,97	12,41	2,52	42,81
22	Сидерит	Ивигтут (Гренландия)	38,09	-	3,03	58,48
23	Mg-сидерит	Енисейский край	40,21	0,51	1,30	49,94
24	Mg, Mn-сидерит	Эге-Хая (Якутия)	39,90	1,01	19,27	32,87
25	Сидерит	Депутатское	38,24	0,49	-	60,48
26	Mn-сидерит	Зиген (ФРГ)	38,98	0,50	10,67	47,06

* Аналитик Г.А.Осолодкина. 2* Содержит механическую примесь родохрозита.
3* Неоднородный, загрязнен механическими примесями.

раничена тригональными карбонатами типа $R^{2+}CO_3$, не содержащими существенных количеств цинка.

Преимущества предлагаемого метода заключаются не только в быстроте идентификации и возможности работать с малыми (~ 1 мг, а при использовании специальных методик до 0,001 мг) количествами вещества, но и в контроле степени однородности образца.

Мы не будем здесь останавливаться на тривиальных источниках неоднородности (микрогетерогенность, механические загрязнения, проявляющиеся соответственно в расщеплении полос и проявлении в спектре новых полос), а рассмотрим проявление в ИК-спектре микронапряжений кристаллической решетки, вызванное изоморфизмом.

Полосы в ИК-спектрах конечных членов изоморфных рядов имеют, как правило, меньшие ширины, чем аналогичные полосы промежуточных членов. Так,

Состав, %				$\Delta\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_2, \text{см}^{-1}$
MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
0,32	-	-	-	1,5	-1,3
0,24	-	-	-	1,0	-0,8
0,37	-	-	-	1,2	-0,9
-	-	-	-	0,8	-0,4
0,32	-	-	-	1,9	-0,6
0,75	0,76	0,31	0,94	3,3	-1,8
0,79	-	-	-	3,3	-0,7
1,20	-	-	-	1,4	-0,3
1,99	-	-	-	3,1	-0,5
0,58	9,13	3,09	-	11,5	-9,0
1,18	-	-	-	12,7	-12,0
2,20	9,09	0,28	0,60	12,1	-8,1
0,48	0,25	0,32	-	14,4	-9,9
0,34	0,32	0,29	-	16,1	-10,0
0,60	0,23	0,16	0,12	13,5	-10,0
0,10	2,30	2,44	6,32	12,1	-9,9
0,12	0,13	0,27	-	20,9	-10,4
2,14	-	-	-	19,5	-8,5
45,56	-	-	-	34,8	10,3
0,61	11,84	2,41	3,03	22,7	-11,8
0,91	0,81	0,57	6,76	20,4	-9,1
0,35	-	-	-	24,3	-9,5
8,12	-	-	-	27,5	-4,8
6,95	-	-	-	23,6	-5,9
0,70	-	-	-	25,0	-8,2
2,85	-	-	-	22,9	-7,6

полоса ν_1 в ИК-спектре чистого кальцита имеет ширину на полувысоте $\delta\nu = 4,7 \text{ см}^{-1}$, тогда как для железистого кальцита $\text{Ca}_{0,83}\text{Fe}_{0,15}\text{Mg}_{0,02}\text{CO}_3$ $\delta\nu = 14,5 \text{ см}^{-1}$. Дополнительная дисперсия частоты вызвана, очевидно, дисперсией микронапряжений кристаллической решетки.

Как показано в [1], при стохастическом (случайном) пространственном распределении напрягающих центров плотность распределения напряжений в решетке $f(\sigma)$ представляет собой кривую, центр которой описывается функцией Лоренца, а крылья обрезаются асимметрично, причем отношение лоренцевских крыльев при малой концентрации напрягающих центров равно 2:1, а отношение сдвига максимума относительно центра к ширине распределения составляет 0,13.

Как известно [4], в отсутствие фазовых переходов сдвиг полосы в ИК-спектре твердого вещества пропорционален величине давления (напряжения)

вплоть до давлений в десятки кбар. Следовательно, создаваемое напряжением распределение частот колебаний $g(\nu)$ подобно распределению напряжений в решетке. Этот факт позволяет непосредственно сопоставлять свойства формы контура спектральной полосы и функции $f(\sigma)$, хотя более строгим подходом было бы нахождение $f(\sigma)$ путем решения интегрального уравнения

$$f_H(\nu) = \int_0^{\infty} f_0(\nu - x) f(\alpha x) dx,$$

где $f_H(\nu)$ - наблюдаемый контур полосы данного образца; $f_0(\nu)$ - контур полосы конечного члена изоморфного ряда; α - коэффициент пропорциональности между величиной напряжения и сдвигом спектральной полосы. Такие работы нами в настоящее время ведутся.

Как видно из рис. 5, полоса ν_I чистого кальцита имеет лоренцевский контур, тогда как полоса ν_I железистого кальцита ($z = 0,08$) асимметрична, ее центральная часть описывается функцией Лоренца, а крылья спадают по более быстрому закону.

Отношение длин лоренцевских крыльев полосы ν_I железистых кальцитов лежит в пределах 1,6-2,0, а отношение сдвига максимума относительно центра полосы к ее дополнительному уширению падает с 0,15 до 0,08 при возрастании z от 0,02 до 0,08. Таким образом, в пределе малых концентраций ионов Fe^{2+} имеет место хорошее совпадение функций $f(\sigma)$ и $g(\nu)$, что свидетельствует о равномерном распределении ионов Fe^{2+} в изученных железистых кальцитах.

Метод анализа формы контура спектральной полосы может быть использован для исследования распределения примесных центров в кристаллической решетке, так как ситуации, когда примесь распределена равномерно, образует скопления, микронеоднородность и т.д., различимы в ИК-спектре.

Как и следовало ожидать, дополнительное уширение ИК-спектральных полос проявляется в тем большей степени, чем больше различаются кристаллохимические радиусы основных и примесных ионов и чем выше концентрация последних. Следует отметить также отчетливо проявляющуюся корреляцию между напряженностью кристаллической решетки, регистрируемой по уширению спектральных полос, и степенью расщепления кристаллических индивидов.

Литература

1. Берлянд Л.В. Функция распределения напряжений и деформаций в кристалле со случайными дефектами. Препринт. Черногловка, 1988. 16 с.
2. Васильев Е.К., Васильева Н.П. Рентгенографический определитель карбонатов. Новосибирск: Наука, 1980. 143 с.
3. Эренбург Б.Г. Эталонные рентгенограммы индивидуальных карбонатов группы кальцита и доломита // Рентгенография минерального сырья. М.: Госгеолтехиздат, 1962. Вып. 2. С. 94-104.
4. Adams D.M., Tan T.-K. Vibration spectroscopy at high pressures // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 2. 1981. Vol. 77, N 9. P. 1711-1714.
5. Farmer V.C. The infrared spectra of minerals. . ., 1974. 426 p.
6. Moenke H. Mineralspektren. В.: Akad.-Verl., 1963. 317 p.