

ИЗУЧЕНИЕ АРАГОНИТОВО-КАЛЬЦИТОВОЙ СТРУКТУРЫ РАКОВИН МОЛЛЮСКОВ МОРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ С ПОМОЩЬЮ ИК-, ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

(Представлена академиком НАН РКЕ. А. Бектуровым)

В литературе подробно анализируются виды основных классов раковин ископаемых солоноватоводных моллюсков четвертичных и морских меловых отложений Прикаспийской впадины. Различные виды ископаемых организмов явились руководящими фаунистическими формами, определяющими относительный возраст стратиграфо-генетических комплексов отложений [1]. Для этой цели в основном использовались морские солоноватоводные двустворчатые моллюски (класс *Bivalvia* (*Pelecypoda*)), те или иные виды которых присущи только определенному ярусу [2, 3]. Однако до сих пор остались

малоизученными химико-минералогический состав и свойства раковин различных ископаемых морских организмов каспийских отложений, строящих свои скелеты главным образом из биологических карбонатов. Для этой цели нами были использованы современные методы исследования: ИК-, ЭПР-спектроскопия, рентгеноструктурный и термический анализ.

В настоящей работе для качественной диагностики кальцит-арагонитовых раковин живых организмов были использованы их инфракрасные спектры [4]. На рис. 1 представлены ИК-спектры раковины современного пресноводного двустворчатого моллюска

Unio (р. Уил) и голоценовой *Didacna gr. trigonoides* Pallas (ур. М анаш). В области $699-712 \text{ см}^{-1}$ (ν_4) имеется характерное для арагонита с ромбической сингонией дублетное расщепление спектральной линии, а также наличие характерной узкой линии в области $1100-1050 \text{ см}^{-1}$ (ν_1). Такие полосы в ИК-спектрах, свойственные арагонитовым структурам [5], наблюдаются у всех изученных раковин [6], взятых из новокаспийской (*Cardium edule*, *Dreissena andrussovi*) и хвалынской (*Didacna gr. subcatillus* Andrussov, *Didacna gr. protrakta*, *Didacna protrakta submedia*, *Dreissena Andr.*) террас Прикаспийской впадины. Для сравнения были изучены ИК-спектры ископаемых образцов мелового периода мезозойской эры, взятых с плато Актологай (Западный Казахстан). В качестве объектов исследования служили кораллы, белемнит, раковины брюхоногих и двустворчатых моллюсков. Все образцы мелового периода имеют в спектре полосы, характерные для кальцита тригональной сингонии (рис. 1).

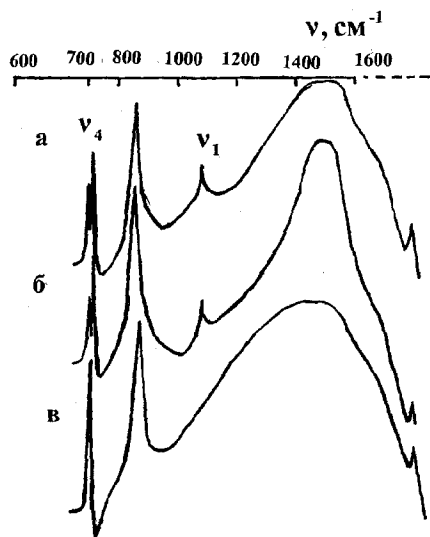


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения кальцит-арAGONитовых раковин Прикаспия: а – раковина современного пресноводного двустворчатого моллюска *Unio*; б – раковина двустворчатого моллюска *Didacna gr. trigonoides* Pallas; в – раковина *Belemnitella* мелового периода

Нами также выполнен рентгенофазовый анализ порошков исследуемых образцов. При рентгенометрическом анализе арагонитовых раковин двустворчатых моллюсков и кальцитовых ископаемых образцов было установлено, что они отличаются друг от друга по положению дифракционных максимумов.

Основные межплоскостные расстояния и индексы плоскостей для арагонитовых раковин составляют: $3,396$ (III); $3,273$ (021); $2,699$ (012); $2,484$ (200); $2,37$ (112); $1,97$ (211); $1,813$ (132); $1,742$ (113); $1,724 \text{ \AA}$ (231), а для кальцитовых образцов: $3,846$ (102); $3,035$ (104); $2,489$ (110); $2,285$ (113); $2,094$ (202); $1,914$ (108); $1,876 \text{ \AA}$ (116).

Необходимо отметить, что в некоторых арагонитовых раковинах хвалынского яруса наблюдается малое проявление самого интенсивного пика, характерного для кальцитовой структуры ($3,033 \text{ \AA}$). В работе [7] было показано, что рентгеновским исследованием можно не обнаружить присутствие в смеси даже 5% кальцита.

Как показывает анализ спектров ЭПР современных раковин, наряду с радиационно-индуцированными сигналами регистрируются ионы Mn^{2+} . Повышенное содержание Mn^{2+} наблюдается в ископаемых образцах меловых отложений (кораллы, морской еж, белемнит, раковины двустворчатых и брюхоногих моллюсков). Наличие Mn^{2+} в спектрах биологических карбонатов обуславливается, по-видимому, близкими значениями радиуса иона Mn^{2+} ($0,91 \text{ \AA}$) и радиуса иона Ca^{2+} ($1,06 \text{ \AA}$), образующего кристаллическую структуру арагонитовых и кальцитовых карбонатов. Длительный диффузионный обмен веществ между ископаемыми организмами и окружающими породами сильно изменяет состав опорных и панцирных частей организмов, в результате чего общая концентрация ионов Mn^{2+} , внедренных в кристаллическую структуру биологических карбонатов, увеличивается с их геологическим возрастом.

Обнаружено, что в спектрах ЭПР голоценовых и плейстоценовых раковин, собранных в Прикаспийском регионе, фиксируются линии, относящиеся к двум ионам марганца с отличительными спектральными параметрами [8]. На рис. 2, а представлен спектр ЭПР раковины двустворчатого моллюска *Cardium edule* новокаспийского яруса. Спектр представляет собой наложение двух секстетов сверхтонкой структуры (СТС) от двух различных ионов Mn^{2+} , возникающих в результате сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренных электронов Mn^{2+} с ядром ^{55}Mn , спин которого равен $5/2$. Два спектра, по-видимому, соответствуют двум кристаллическим структурам, в которые включены ионы марганца Mn^{2+} . Константы СТВ, измеренные между третьим и четвертым компонентами, равны соответственно

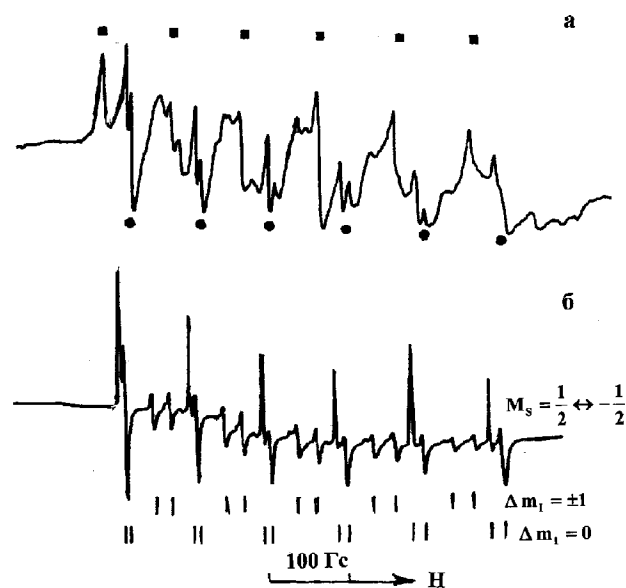


Рис. 2. Спектр ЭПР раковины современного моллюска *Cardium edule*, взятой из мелководной зоны северной части Каспия: при комнатной температуре (а) и после прогрева при 450 °С (б)

94 и 96 Гс, а g -факторы – $g_1 = 2,0047$, $g_2 = 2,0069$. Сопоставление интенсивностей двух крайних линий, представленных произведением $\Delta H^2 I$, где ΔH – ширина линии, а I – ее амплитуда, показывает, что интенсивность линии, отмеченной кружочком, составляет около 8% суммарной интенсивности двух линий, отмеченных квадратиком и кружочком. Таким образом, если связывать различные спектральные параметры с ионами марганца, внедренными в арагонитовые и кальцитовые структуры раковины, то линии, отмеченные квадратиками, естественно отнести к первой, а линии, отмеченные кружочками, – ко второй кристаллическим структурам.

Этот вывод согласуется с данными ИК-спектров и рентгеноструктурного анализа порошков раковин двустворчатых моллюсков, обитавших последние тысячелетия четвертичного периода в мелководной зоне северной части Каспийского моря.

Нагревание исследуемых голоценовых и плейстоценовых раковин в течение 5 мин при 450 °С вызывает исчезновение спектра, отнесенного нами к арагонитовой структуре; в спектре остаются только возросшие по интенсивности линии Mn^{2+} , характерные для кальцитовой структуры (рис. 2, б).

На основании полученных данных можно предложить разработку нового метода датирования карбонатных ископаемых по соотношению арагонитовой и кальцитовой структур, определенному по интенсивности соответствующих линий ЭПР Mn^{2+} и ИК-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменко Е.Е. Историческая геология и геология СССР. М.: Недра, 1980. 276 с.
2. Федоров П.В. Стратиграфия четвертичных отложений и история развития Каспийского моря. М.: Изд. АН СССР, 1957. 298 с.
3. Бодылевский В.Н. Малый атлас руководящих ископаемых. Л.: Гостоптехнадзор, 1953. 238 с.
4. Adler H.H., Kerr P.F. Infrared study of aragonite and calcite // Amer. Mineral. 1962. N 47. P. 360-375.
5. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд МГУ, 1977. 173 с.
6. Насиров Р., Шниковский Н.А. Геология и разработка нефтяных месторождений // 1996. № 3. С. 44.
7. Webb T.L., Heystek T. The carbonate minerals; The differential thermal investigation of clays. London, 1957. 363 p.
8. Насиров Р., Солодовников С.П. Особенности спектров ЭПР Mn в арагонитово-кальцитовых раковинах моллюсков в отложениях Прикаспия // Изв. АН РК. Сер. хим. 1996. №3. С. 66.

Резюме

Алғаш рет ЭПР-спектроскопия әдісімен голоцен және инистрон түріндегі моллюска қабыршақтарындағы Mn^{2+} иондарының көмегімен сандық тұрғыдан қабыршақтардың арагинитті – кальцитті тұңғыш дәлелденіп, арагиниттің кальцитке түрлену жайы анықталды.

Қарағандиқ государственнй университет им. Е. А. Букетова;

Атыраускй государственнй университет им. Х. Досмухамедова

Поступила 2.05.06г.