

Н. ЖУМАШЕВА¹, Г.Т. КАРТБАЕВА²,

Л.У. АМАНЖОЛОВА³, Б.К. КУСПАНОВА¹, Р. НАСИРОВ¹

(¹Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

³АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»)

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ИСКОПАЕМЫХ РАКОВИН МОЛЛЮСКОВ КАСПИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Аннотация

Были изучены спектральные характеристики методами ЭПР и ИК-спектроскопии голоценовых и плейстоценовых раковин двухстворчатых моллюсков Прикаспийской впадины, а также изучено превращение арагонитовой структуры в кальцит. Поэтому в среднеплейстоценовых и более древних меловых отложениях Прикаспийской впадины не обнаружена арагонитовая структура раковин моллюсков.

Ключевые слова: характеристика, методы, раковины, моллюски, впадина, арагонит, структура.

Кілт сөздер: мінездеме, әдістер, қабыршақтар, ұлулар, шұқыр, арагонит, құрылым.

Keywords: characteristics, methods, scallops, clams, depression, aragonite structure.

Каспийское море является крупнейшим в мире внутренним водоемом с богатейшими запасами энергетических и биологических ресурсов, сформировавшимися за миллионы лет земной эволюции. На побережье моря имеются многометровые биокарбонатные пласты, представляющие собой строительный ракушечник или биологические отложения раковин разнообразных моллюсков, скопившихся по некоторой исторической хронологии развития биосферы морского бассейна. Если морская гидросфера полна разнообразными живыми организмами, то под дном моря вымершие предшественники последних спрессованы химической эволюцией в крупные нефтяные залежи, остро притягивающие к себе сегодня человеческие интересы.

Морские раковины и кораллы в своей минеральной части состоят преимущественно из арагонита и кальцита, микрокристаллических разновидностей карбоната кальция CaCO_3 [1-3]. Необходимо отметить, что кальцит имеет тригональную ромбоэдрическую

симметрию и встречается больше в чистом виде карбоната кальция и является более стабильным, чем арагонит при комнатной температуре и нормальном давлении. Арагонит имеет орторомбическую структуру и существует преимущественно при низких температурах и высоких давлениях. Он содержится в раковинах, морской тине, жемчугах и кораллах.

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.

На рис. 1а представлены ИК-спектры поглощения кальцит-аррагонитовых раковин Прикаспийского региона. Как видно из этого рисунка, для арагонитовых раковин современного двухстворчатого моллюска *Cardium edule* наблюдается полоса вырожденных колебаний ν_4 , характерное для арагонита дублетное расщепление спектральной линии $700-713\text{ см}^{-1}$. В области 1083 см^{-1} (ν_1) наблюдается узкая линия, также характерная для арагонитовой структуры [4,5].

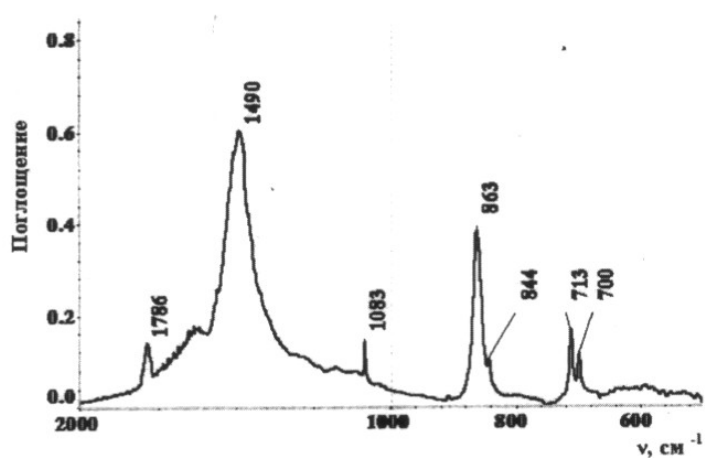
На рис.1б и 1в приведены ИК-спектры раковины моллюска *Viccinum* и Нептуния. В целях установления причины изменения спектра ЭПР серосодержащих анион-радикалов SO_2^- и SO_3^- нами методом ЭПР проведено сравнительное изучение арагонитовых раковин моллюсков, взятых из отложений Каспийского и Северного морей [6]. В этой работе методом ЭПР-спектроскопии было показано, что раковины моллюска *Viccinum* имеет арагонитовую структуру. На рисунке 1в для раковины Нептуния наблюдается кальцитовая структура, а ее возраст, определенный радиоуглеродным методом, составляет 158,5 тыс. лет.

В работе [7] предложен способ определения геологического возраста карбонатных ископаемых, который основан на различном содержании арагонитовой и кальцитовой структуры, определенному по интенсивности соответствующих линий ИК - спектра. На рис.2а приведен ИК – спектр раковины *Cardium edule* ($T_{\text{ЭПР}} = 6,4$ тыс. лет) при комнатной температуре. Нагревание в течение 5 мин. при 450°C вызывает исчезновение полосы с интенсивностью I_1 и узкой линии в области $1050 - 1100\text{ см}^{-1}$, присущие арагонитовым структурам; в спектре остаются возросшие по интенсивности линия (I_2) линия в области $860 - 865\text{ см}^{-1}$, характерные для кальцита тригональной сингонии (рис. 2б). В таблице 1 показано, что относительное изменение содержания кальцита в арагонитовых раковинах зависит от температуры нагревания. Эти и литературные данные свидетельствуют о том, что арагонит превращается в природе в кальцит. Поэтому среднеплейстоценовых и более древних меловых отложениях Прикаспийской впадины нами не обнаружена арагонитовая структура. Найденные раковины моллюсков из этих отложений имеют лишь кальцитовую структуру.

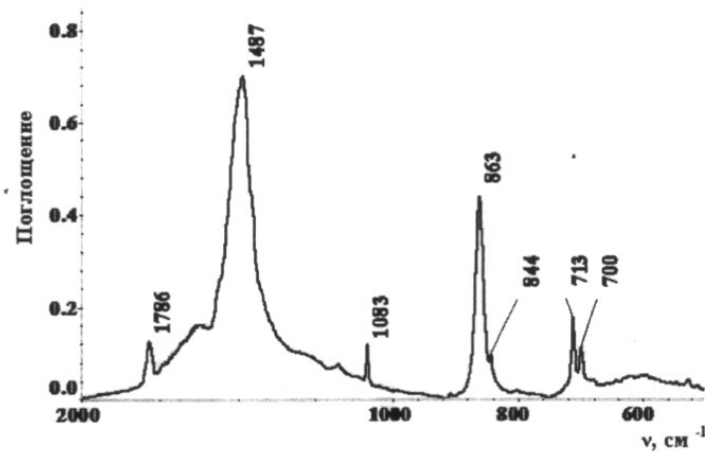
Таблица 1 – Относительное изменение содержания кальцита в раковинах двухстворчатого моллюска *Cardium edule* (возраст 6,4 тыс. лет) при различных температурах

| Температура | $\Delta \ell / \ell_1 + \ell_2$ | Время прогрева |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| 25 ⁰ С (до обработки) | 0,16 | |
| 310 ⁰ | 0,23 | 5 мин. |
| 340 ⁰ | 0,28 | 5 мин. |
| 400 ⁰ | 0,60 | 5 мин. |
| 450 ⁰ | 1,0 | 5 мин. |
| 100 ⁰ | 1,0 | несколько суток [8] |

Примечание – в присутствии молекул воды скорость перехода увеличивается [8].



a



б

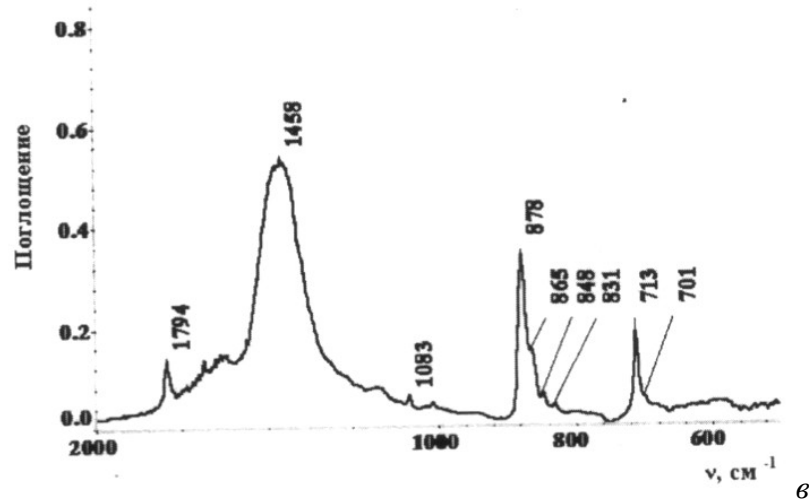


Рисунок 1 – Инфракрасные спектры поглощения кальцит-аргонитовых раковин: *а*- раковина двустворчатого моллюска *Cardium edule* (Новокаспийского отложения); *б*- раковина моллюска *Vicinium* (Кент, побережье Северного моря, $T=10,5$ тысч.лет); *в*- раковина Нептуния (р.Таймыра, Западно-Сибирская неизменность, 158,500 тыс.лет.)

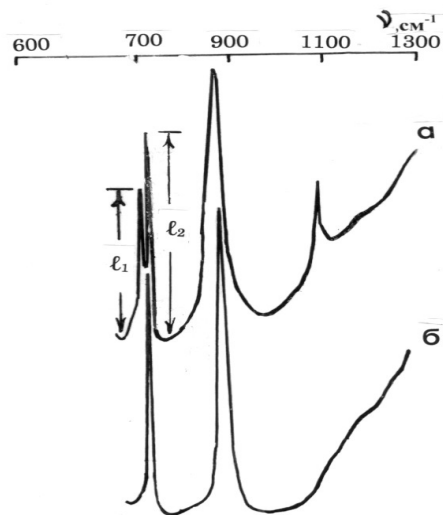
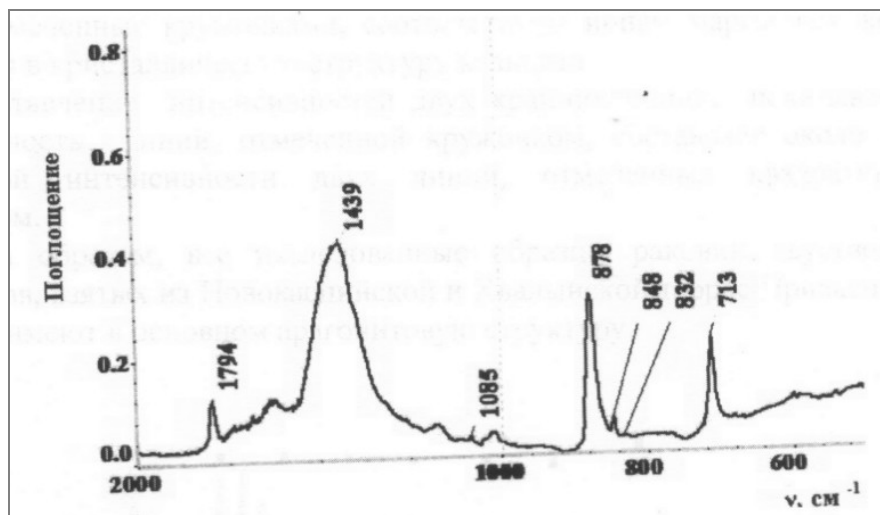


Рисунок 2 – ИК-спектр раковины моллюска *Cardium edule*, взятой из новокаспийской террасы:

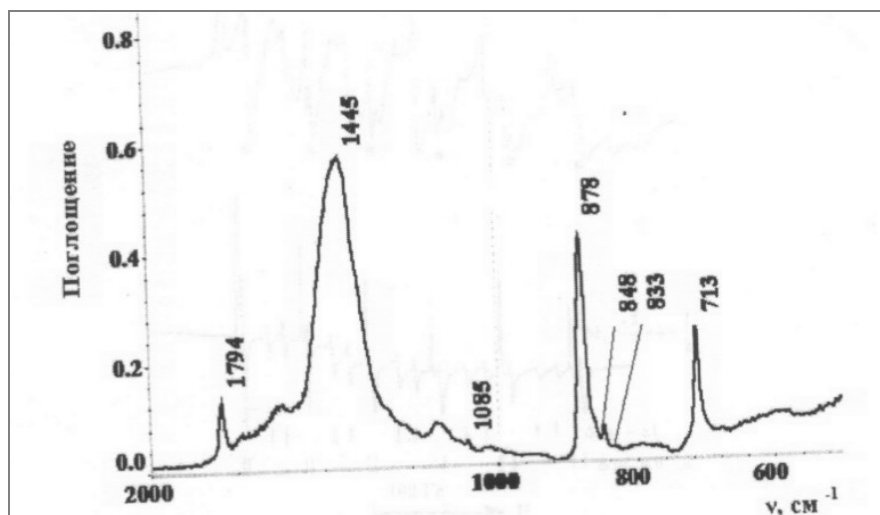
а – при 25°C , *б* – после прогрева при 450°C

Способ определения геологического возраста арагонитовых ископаемых раковин моллюсков, включающий отбор, подготовку образцов и анализ образцов проводят методом инфракрасной (ИК) – спектроскопии, а датированию образцов карбонатных ископаемых по соотношению арагонитовой и кальцитовой структуры, определенному по интенсивности соответствующих линий ИК - спектра.

Такие полосы в ИК-спектрах, присущие только аргонитовым структурам, наблюдаются у всех изученных раковинах, взятых из новокаспийской и хвалынской 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 были взяты кораллы, белемнит, раковины, имеют в спектре полосы, характерные для кальцита, присутствует одна полоса поглощения валентного колебания ν_4 карбонат-иона, так как группа симметрии карбонат-иона в кристалле кальцита – D_3 (рис.3).



a



б

Рисунок 3 – Инфракрасные спектры поглощения кальцитовых раковин Прикаспия: *a*- раковина белемнита (*Belemnitella*) мелового периода; *б*- раковина моллюска *Mastra Caspia* (нижний неоген – миоцен)

Очень ценную информацию можно получить с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Нами обнаружено, что в спектрах ЭПР голоценовых

плейстоценовых раковин, собранных в Прикаспийском регионе, фиксируются линии, относящиеся к двум ионам марганца с отличительными спектральными параметрами. На рис. 4а 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 соответствуют двум кристаллическим структурам, в которые включены ионы марганца Mn^{2+} [9].

Линии, отмеченные квадратиками, соответствуют ионам двухвалентного марганца, которые включены в кристаллические структуры арагонита, а линии, отмеченные кружочками, соответствуют ионам марганца, которые включены в кристаллическую структуру кальцита.

Сопоставление интенсивностей двух крайних линий показывает, что интенсивность линии, отмеченной кружочком, составляет около 8% от суммарной интенсивности двух линий, отмеченных квадратиком и кружочком.

Таким образом, все исследованные образцы раковин двустворчатых моллюсков, взятых из Новокаспийской и Хвалынской террас Прикаспийской впадины, имеют в основном арагонитовую структуру.

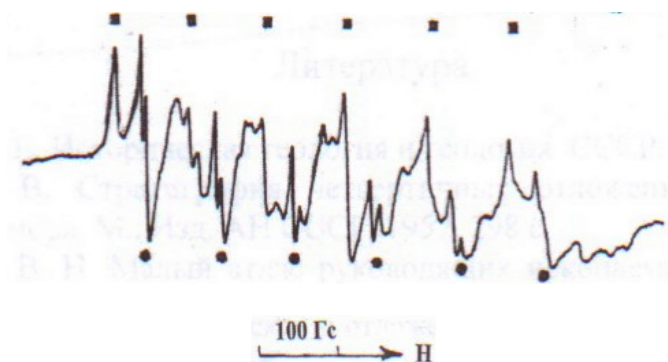


Рисунок 4 – Спектр ЭПР раковины моллюска *Cardium edule*, взятой из Новокаспийской террасы

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 $450^{\circ}C$ вызывает исчезновение спектра, отнесенного нами к арагонитовой структуре; в спектре остаются только возросшие по интенсивности линии Mn^{2+} , характерные для кальцитовой структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ikeya M., New Applications of Electron Spin Resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy, Singapore–London, World Scientific, 1993. 500p.

2 Миловский А.В. Минералогия и петрография. М. Изд. Недра. 1973. 367с.

3 Федоров П.В. Стратиграфия четвертичных отложений и история развития Каспийского моря. М., Изд. АН СССР, 1957, 298 с.

4 Adler H.H., Kerr P.F. Infrared study of aragonite and calcite// Amer. Mineral. 1962. №47, P.360-375.

5 Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М., Изд МГУ, 1977, 173 с.

6 Насиров Р., Калауова А.С., Шамаров Ш.С., Кудабаев Х.К., Куспанова Б.К. Сравнительное изучение методом ЭПР некоторых раковин моллюсков, взятых из синхронных отложений Каспийского и Северного морей// Изв. МОН и НАН РК, сер. химичес., 2002. №2. С.79-83.

7 Насиров Р., Насиров А.Р. Способ определения геологического возраста арагонитовых ископаемых, например, арагонито-кальцитовых раковин моллюсков. Инновационный патент №22444. 2010. Бюл. №4.

8 Webb T.L., Heystek T. The carbonate minerals; The differential thermal investigation of clays, London. 1957. 363p.

9 Насиров Р., Солодовников С.П. Особенности спектров ЭПР Mn в арагонитово-кальцитовых раковинах моллюсков в отложениях Прикаспия // Известия АН РК, Сер.хим. 1996. №3. С.66.

REFERENCES

1 Ikeya M., New Applications of Electron Spin Resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy, Singapore–London, World Scientific, 1993. 500r.

2 Milovskij A.V. Mineralogija i petrografija. M. Izd. Nedra. 1973. 367s.

3 Fedorov P.V. Stratigrafija chetvertichnyh otlozhenij i istorija razvitija Kaspjiskogo morja. M., Izd. AN SSSR, 1957, 298 s.

4 Adler H.H., Kerr P.F. Infrared study of aragonite and calcite// Amer. Mineral. 1962. №47, R.360-375.

5 Pljusnina I.I. Infrakrasnye spektry mineralov. M., Izd MGU, 1977, 173 s.

6 Nasirov R., Kalauova A.S., Shamarov Sh.S., Kudabaev H.K., Kuspanova B.K. Sravnitel'noe izuchenie metodom JePR nekotorykh rakovin molljuskov, vzjatyh iz sinhronnyh otlozhenij Kaspijskogo i Severnogo morej// Izv. MON i NAN RK, ser. himiches., 2002. №2. S.79-83.

7 Nasirov R., Nasirov A.R. Sposob opredelenija geologicheskogo vozrasta aragonitovyh iskopaemyh, naprimer, aragonito-kal'citovyh rakovin molljuskov. Innovacionnyj patent №22444. 2010. Bjul. №4.

8 Webb T.L., Heystek T. The carbonate minerals; The differential thermal investigation of clays, London. 1957. 363p.

9 Nasirov R., Solodovnikov S.P. Osobennosti spektrov JePR Mn v aragonitovo-kal'citovyh rakovinah molljuskov v otlozhenijah Prikaspija // Izvestija An RK, ser.him. 1996. №3. S.66.

Резюме

Н. Жұмашева, Г.Т. Қартбаева, Л.У. Аманжолова, Б.Қ. Құспанова, Р. Насиров

¹Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті)

²Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;

³ «Жер, металлургия және кен байыту ғылымдары туралы орталық» АҚ)

КАСПИЙ ШӨГІНДІ ЖЫНЫСТАРЫНДАҒЫ ҚАЗЫЛЫП АЛЫНҒАН МОЛЮСКА БАҚАЛШАҚТАРЫНЫҢ МИНЕРАЛДЫ ҚҰРАМЫН АНЫҚТАУҒА ЭПР ЖӘНЕ ИҚ СПЕКТРОСКОПИЯЛАРДЫ ҚОЛДАНУ

Каспийдің шөгінді қабаттарынан алынған голоценді және плейстоценді жарма қабықты бақалшақтардың ЭПР және ИҚ спектрометрлерімен жазылған спектральды

сипаттамалары зерттелді және одан басқа арагонитті құрылымның кальцитке айналуы зерделенді. Сондықтан да Каспийдің ортаплейстоцен және бор шөгінділерінен алынған моллюска бақалшақтарында арагонитті құрылым анықталмады.

Кілт сөздер: мінездеме, әдістер, қабыршақтар, ұлулар, шұқыр, арагонит, құрылым.

Summary

N. Zhumasheva, G.T. Kartbayeva, L.U. Amanzholova, B.K. Kuspanova, R. Nasirov

(Kh.Dosmukhamedov Atyrau State University)

²The Karaganda state university of a name of E.A.Buketov;

³Joint-stock company "The Center of Sciences about Earth, Metallurgy and Enrichments")

THE USE OF EPR AND IR SPECTROSCOPY TO STUDY THE MINERALOGICAL COMPOSITION

OF THE FOSSIL SHELLS OF MOLLUSKS CASPIAN DEPOSITS

We studied the spectral characteristics of the EPR and IR - spectroscopy of Holocene and Pleistocene shells of clams Caspian Basin, and also studied the structure of the transformation of aragonite to calcite. Therefore, in the Middle Pleistocene and older Cretaceous Caspian depression is detected aragonite structure of mollusk shells.

Keywords: characteristics, methods, scallops, clams, depression, aragonite structure.

Поступила 14.05.2013 г.