

METODIKA VÝSKUMU

Určovanie Mg a Fe uhličitanov pomocou spektier absorpcie svetla

LÍDIA TURANOVÁ, JÁN TURAN

Geologický ústav Univerzity Komenského, Zadunajská 15, 851 01 Bratislava

Doručené 15. 1. 1987

Определения магнезиальных и железистых карбонатов при использовании абсорбционного светового спектра

Идентификация минералов при использовании абсорбционного светового спектра является одним относительно быстрым, несложным, но и мало известным методом. В отчёте приводится характеристика кривой абсорбционного светового спектра карбонатных минералов, прежде всего изоморфного ряда магнезит-сидерит.

Identification of magnesium and iron carbonates by means of light absorption spectra

The identification of minerals by means of light absorption spectra is one of relatively rapid, undemanding, but little known methods. We present here characteristic curves of light absorption spectra of carbonate minerals, above all of magnesite — siderite isomorphous series.

Pri mineralogickom a geochemickom štúdiu uhličitanov je dôležitá ich rýchla a nenáročná identifikácia. Na tento účel je vhodná metóda identifikácie pomocou spektier absorpcie svetla, ktorú vyvinul a opísal Rakčejev et al. (1984). Uhličitaný lišiace sa svojím chemickým zložením majú svoje špecifické krivky spektier absorpcie svetla vyjadrujúce závislosť optickej hustoty na vlnovej dĺžke, na základe ktorých možno jednotlivé uhličitaný kvalitatívne stanoviť. Touto metódou sme určovali minerály izomorfneho radu magnezit — siderit.

Princíp a postup stanovenia

Na spektrometri s aparátúrou na meranie difúzneho odrazu sa meria koeficient svetelnej priepustnosti a koeficient difúzneho odrazu. Koeficient svetelnej priepustnosti sa

rovná vzťahu intenzity toku žiarenia prechádzajúceho cez meranú vzorku k intenzite toku žiarenia dopadajúceho na meranú vzorku (alebo prechádzajúceho cez kontrolnú vzorku), ktorej koeficient sa považuje za jednotku a je vyjadrený vzťahom

$$I = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \%$$

Koeficient difúzneho odrazu sa určuje ako vzťah svetelného toku difúzne odrazeného od skúmanej vzorky a svetelného toku odrazeného od vzorky s bielym povrchom. Odpočítava sa v % na stupnici potenciometra. Odraz vzorky s bielym povrchom sa považuje za 100 %.

Merania sme robili na Katedre petrografie MGU v Moskve pod vedením Rakčejeva na upravenom spektrofotometri SF-16 so špeciálnou aparátúrou na meranie difúzneho odrazu.

PDO-1. Stanovili sme hodnoty svetelnej priepustnosti (T) a difúzneho odrazu (D) v intervale vlnových dĺžok od 235 do 1200 nm, t. j. v ultrafialovej (UF) i infračervenej (IČ) oblasti, na základe ktorých sme zostrojili krivky spektier absorpcie svetla. Merania sme robili kompenzačne. Do monochromatického toku žiarenia sme postupne vkladali kontrolnú a meranú vzorku. Pri vložení kontrolnej vzorky sa ručička potenciometra ustáli pomocou regulácie šírky štrbiny na centrálnu čiaru stupnice miliampérmetra (považovanú za podmienenú nulu) a zodpovedajúcu hodnotu ustálenú pri tomto toku žiarenia sme považovali za 100 % priepustnosť, resp. 100 % odraz. Po vložení meranej vzorky sme odklon ručičky miliampérmetra vyrovnávali na centrálnu čiaru otáčaním rukoväte potenciometra. Hodnotu koeficienta priepustnosti, resp. difúzneho odrazu sme odpočítali na stupnici potenciometra odstupňovaného v % priepustnosti, resp. v % difúzneho odrazu proporcionálne odporu potenciometra.

Na stanovenie spektier absorpcie svetla sme používali jemne rozdrúženú vzorku v minimálnom množstve 30–50 mg, ktorú sme umiestnili do vzorkovnice. Pri meraní sme dostávali priemernú hodnotu absorpcie svetla danej kryštalickej látky.

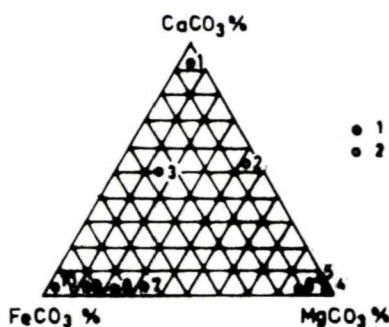
Pomocou tejto metódy sme študovali vzorky uhličitanov izomorfného radu magnezit – siderit, ktorých názvy v zmysle klasifikácie Meixnera (1953) zdôvodňujeme v práci Turan – Turanová (1987).

Výsledky

Uhličitaný, ktorých zloženie uvádzame v diagrame na obr. 1, dávali charakteristické krivky spektier pohlcovania svetla líšiace sa v ultrafialovej, ale hlavne v infračervenej oblasti spektra (obr. 2).

Pre krivky spektra pohlcovania svetla sideritom boli charakteristické dve výrazné maximá, z ktorých prvé sa prejavili v UF oblasti pri 300–310 nm ($D = 0,9–1,1$), druhé v IČ oblasti pri 900–1000 nm ($D = 1,2–1,4$) a ďalšie nevýrazné maximum pri 1120–1160 nm ($D = 1,1–1,3$). Sideroplezit a pistomezit dávali rovnakú krivku spektra pohlcovania ako siderit, ale intenzita maxim v IČ oblasti sa znižovala.

V spektre magnezitu sme mohli v UF oblasti pozorovať dve maximá, z ktorých prvé, výraznejšie, sa uplatnilo približne pri 260 nm ($D = 0,4–0,6$) a druhé, menej výrazné, pri



Obr. 1. Zloženie študovaných uhličitanov. 1 — vlastné vzorky, 2 — vzorky prevzaté z práce Rakčejeva et al. (1984)

Fig. 1. Composition of investigated carbonates. 1 — our own samples, 2 — samples taken from work by Rakchejev et al. (1984)

290 nm ($D = 0,2–0,5$). V IČ oblasti spektra magnezitu sa uplatnili tiež dve približne rovnaké, pretiahnuté a nevýrazné maximá medzi 900–1050 nm a 1050–1150 nm ($D = 0,2–0,3$). Breunnerit dával analogickú krivku ako magnezit, ale maximá pri 260 nm ($D = 0,8–1,0$) a 900–1050 nm ($D = 0,4–0,8$) boli oveľa výraznejšie.

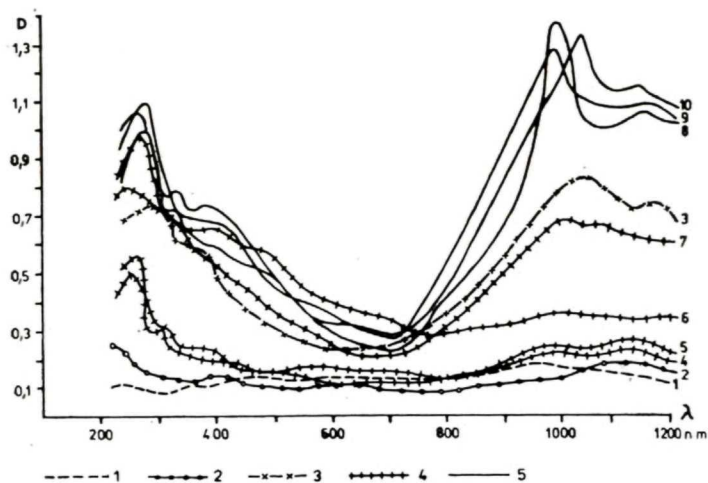
Spektrá kalcitu a dolomitu boli navzájom veľmi blízke a charakteristické nízkymi hodnotami optickej hustoty ($D = 0,1–0,3$). Na krivkách sme pozorovali nevýrazné maximá iba v UF oblasti pri 235–245 nm a 340–350 nm, pričom druhé maximum niekedy, ako uvádza Rakčejev et al. (1984), chýba.

Na krivke spektra pohlcovania ankeritu sme pozorovali nevýrazné maximá pri vlnových rozsahoch 260 a 290 nm. V IČ oblasti sa na krivke ankeritu uplatnili dve približne rovnaké, intenzívne maximá vo vlnových rozsahoch ako pri siderite, ale oveľa menej výrazné ($D = 0,7–0,8$).

Na krivkách takmer všetkých uhličitanov sme pozorovali nevýrazné maximum pri 400 nm.

Charakter spektier uhličitanov je daný ich štruktúrou. Maximá na krivkách spôsobujú elektrónové prechody medzi atómami, iónmi alebo radikálmi (Taraščan, 1978).

Maximá v UF oblasti pri 235–245 nm v kalcite a dolomite a podobné maximá pri 260 nm v magnezite a ankerite podmieňuje prítomnosť radikálov $\text{CO}_3^{\cdot-}$ a $\text{CO}_3^{\cdot-}$, ktoré môžu vzniknúť v dôsledku heterovalentnej izomorfie



Obr. 2. Krivky spektier absorpcie svetla. 1 — kalcit, 2 — dolomit, 3 — ankerit, 4 — magnezit, breunnerit, mezitín, 5 — siderit, sideroplezit, pistomezit

Fig. 2. Curves of light absorption spectra. 1 — calcite, 2 — dolomite, 3 — ankerite, 4 — magnesite, breunnerite, mesitine, 5 — siderite, sideroplesite, pistomesite

alebo pri záchyte iónov pri elektrónovej výmene medzi mineralotvorným prostredím a rastúcim minerálom (Rakčejev et al., 1984).

Najvýraznejšie maximá uplatňujúce sa v siderite pri 300–310 nm alebo v ankerite pri 290 nm sú podľa Platonova (1976 in Rakčejev et al., 1984) spôsobené prenosom náboja $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$.

Maximá v oblasti okolo 400 nm podmieniajú elektrónové prechody iónu Mn^{2+} (Gorobec, 1981).

Maximá na krivkách spektier uhličitanov v IC oblasti medzi 900–1150 nm, čiastočne aj v UF oblasti pri 290 nm, resp. 340–350 nm vzrastajú s obsahom Fe v uhličitanoch a sú spôsobené podľa Rakčejeva et al. (1984) elektrónovými prechodmi $d \rightarrow d$ iónu Fe^{2+} typu $L \rightarrow M$.

Záver

Jednotlivé skupiny uhličitanov majú charakteristické krivky pohlcovania svetla, na základe ktorých ich možno, okrem vzájomného odlišenia kalcitu a dolomitu, jednoznačne identifikovať. Vzájomné odlišenie kalcitu a dolomitu je možné iba za predpokladu, že dolomit obsahuje podstatne viac železa.

V izomorfnom rade magnezit—siderit možno pomerne jednoznačne rozlíšiť magnezit a breunnerit od sideritu, sideroplezitu a pistomezitu. Úplne jednoznačná identifikácia členov izomorfného radu magnezit—siderit nie je možná, možno však stanoviť poradie minerálov podľa stúpajúceho obsahu železa.

Zdá sa, že manometrická metóda (Turan — Vančová, 1972) rozpracovaná pre tieto účely (Turan — Turanová, v tlači) je vhodnejšia, pretože za rovnakých časových a materiálových nárokov poskytuje kvantitatívne hodnoty na určenie hraníc jednotlivých členov izomorfného radu.

Podakovanie

Za rady a pomoc pri snímaní spektier pohlcovania svetla jednotlivých uhličitanov ďakujeme doc. Dr. A. D. Rakčejevovi, CSC, z Katedry petrografie na MGU v Moskve.

Literatúra

- Gorobec, B. S. 1981: Spektry lžuminiscenci mineralov. *Manuskript — Minist. geol. ZSSR Moskva*, 154 s.
- Rakčejev, A. D. — Ragab, M. A. — Venclovajte, E. I. 1984: Diagnostika kalcijevých, magneziaľných i železistých karbonátov po ich spektrám svetopogloščenija. *Vest. Mosk. Univ., Ser. Geol.*, 6, 72–77.
- Taraščan, A. N. 1978: Lžuminiscenci mineralov. *Kiev, AN USSR, Inst. geochimiji i fiziki min.*, Izd. Nauk. dumka, 1–296.
- Turan, J. — Vančová, L. 1972: Möglichkeiten zur Nutzung der manometrischen Methode bei der Bestimmung von Karbonaten. *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 23, 99–114.
- Turan, J. — Turanová, L. (v tlači): Možnosti využitia manometrickej metódy pri štúdiu izomorfie Mg-Fe uhličitanov. *Acta Montana*.