

Relations between infrared spectra and organic carbon content in rocks

ALEXANDER PERJÉSSY¹, VILIAM ORUŽINSKÝ²

¹ Katedra organickej chémie PF UK, Mlynská dolina, 841 00 Bratislava

² Katedra ložiskovej geológie PF UK, Mlynská dolina, 841 00 Bratislava

(Doručené 9. 1. 1990, revidovaná verzia doručená 8. 3. 1990)

Abstract

Absorption values at ν 2,00 cm^{-1} wave number in infrared spectra of rock samples have been compared with contents of organic carbon. The calculated linear regression is $(D)_{2000} = 0,0244 C_{\text{org}} + 0,0161$. This formula is applicable for quick estimates of organic carbon content in rocks and minerals within the 0–10 % concentration span with a ± 1 % precision.

Under the auspice of IGCP Project No 254 "Ore-bearing black shales" the possibility of using infrared spectroscopy as a tool to define the character and content of organic matter in various rock types has been tested. Rock samples were taken from the Pezinok–Trojárová (Little Carpathians) and Kociha (Spiš-Gemer Ore Mts.) localities including black shale, lydite, actinolite and graphite shale as well as amphibolite (Tab. 1).

The Pezinok – Trojárová samples are coming from drill-core sampling in workings of Geological Survey Enterprise's antimony ore prospect within the 2nd ore-bearing belt of the Pezinok – Pernek crystalline unit in the Little Carpathians. Previous work points there to areal coincidence of ore showings with black shales.

The second group of samples is from Kociha locality in the Spiš-Gemer Ore Mts., where the westernmost occurrences of the Gelnica Group contain a well expressed stratigraphic level of phyllite and lydite carrying residual uranium-bearing phosphate with higher REE contents (Tréger, 1973; Oružinský et al., 1989).

Typical infrared absorption spectrum of actinolite shale is in Fig. 1. All intensive absorption bands are there indicated ($1,175 \text{ cm}^{-1}$, $1,082 \text{ cm}^{-1}$, 798 cm^{-1} , 693 cm^{-1} and 460 cm^{-1}) characterizing quartz as the main rock constituent. The pronounced peak at $1,020 \text{ cm}^{-1}$ points to sericite as the second main constituent. Fig. 2 presents infrared absorption spectrum of heavily pyritized black shale in which the peak at 420 cm^{-1} probably indicates pyrite (or other sulphide). The infrared absorption spectrum of lydite is shown in Fig. 3.

The $2,000 \text{ cm}^{-1}$ wave number area is characteristic by the lack of any absorption maximum of characteristic vibrations and hence may serve for judging on the background spectrum, i. e. on conditions of continuous absorption in the entire span of observed area. It is known that continuous absorption of solid samples prepared as suspension in paraffine oil generally depends on particle

TAB. 1

Values of continuous absorption at ν_{2000} (D_{2000}) wave number and the organic carbon content in rock samples from Pezinok-Trojárová and Kociha localities
Hodnoty kontinuálnej absorpcie pri vlnočte ν_{2000} (D_{2000}) a obsah C_{org} vo vzorkách hornín z lokality Trojárová-Pezinok a Kociha

	Rock type	Locality	$(D)_{2000}$	C_{org} , %
1	actinolite slate	Trojárová-Pezinok	0,007	0,05
2	amphibolite	Trojárová-Pezinok	0,021	0,05
3	graphite phyllite	Kociha	0,020	0,33
4	actinolite slate	Trojárová-Pezinok	0,011	0,47
5	graphite phyllite	Kociha	0,029	0,45
6	lydite	Kociha	0,036	1,23
7	lydite	Kociha	0,057	1,32
8	black slate	Trojárová-Pezinok	0,107	2,97
9	black slate	Trojárová-Pezinok	0,107	3,11
10	graphite phyllite	Kociha	0,107	3,68
11	black slate	Trojárová-Pezinok	0,134	5,14
12	lydite	Kociha	0,147	6,31
13	black slate	Trojárová-Pezinok	0,159	5,99

$(D)_{2000}$ established at following concentration: 0.0014 g of sample to 0.0070 g paraffine oil or recalculated to similar concentration from analytical data at 0.0005 g sample to 0.0070 g paraffine oil. C_{org} contents analyzed in ÚÚG Brno.

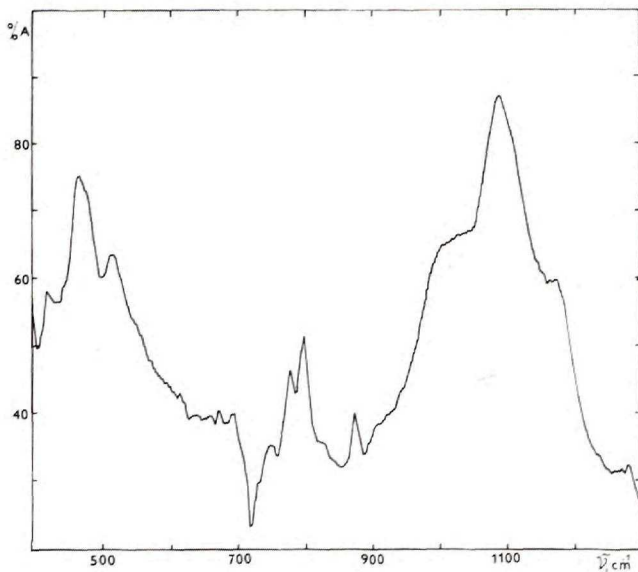


Fig. 1. Record of infrared spectrum of actinolite slate, Pezinok-Trojárová locality (Part of the record, 75 IR Specord and Specord M 80 spectrometer, fy Zeiss, 4 000 – 400 cm^{-1} domain, calibration of wave number from polystyrene reference spectrum. Samples grinded and homogenized to 0.16 mm grain size and prepared as suspension in paraffine oil. Analyses performed at the Department for Organic Chemistry, Faculty of Science, Comenius University, Bratislava).

Obr. 1. Časť infračerveného spektra aktinolitovej bridlice z lokality Trojárová-Pezinok (meranie sa uskutočnilo na spektrometroch 75 IR Specord a Specord M 80 firmy Zeiss v oblasti 4 000–400 cm^{-1} ; kalibrácia vlnčtovej stupnice je podľa referenčného spektra polystyrénu; vzorky hornín boli pred meraním pomleté a zhomogenizované na zrnitosť pod 0,16 mm a spracované ako suspenzie v parafínovom oleji; analýzy boli uskutočnené na Katedre organickej chémie PF UK v Bratislave).

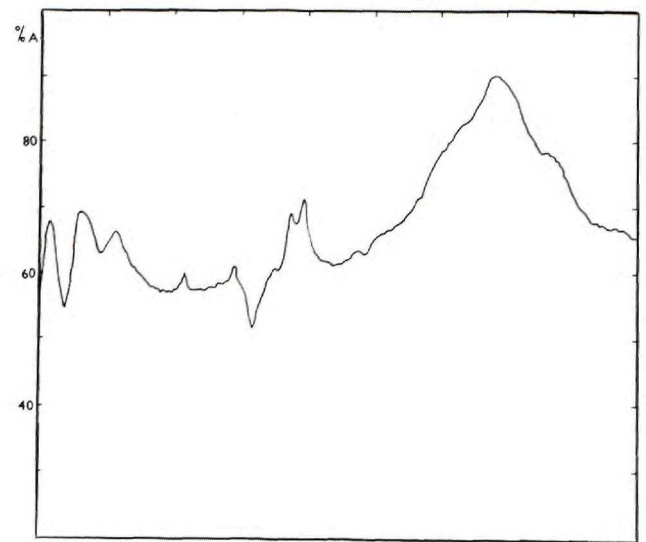


Fig. 2. Part of infrared spectrum of a pyritized black shale, Pezinok – Trojárová locality (conditions as in Fig. 1).

Obr. 2. Časť infračerveného spektra pyritizovanej čiernej bridlice z lokality Trojárová – Pezinok (podmienky merania ako pri obr. 1).

size of absorbing matter. This quality induces, beside the absorption, also the scattered infrared radiation. Continuous absorption can also be increased by the colour and fluorescence of the given material.

Tab. 1 indicates absorptions in 2,000 cm^{-1} wave number domain in infrared spectra of rock samples from

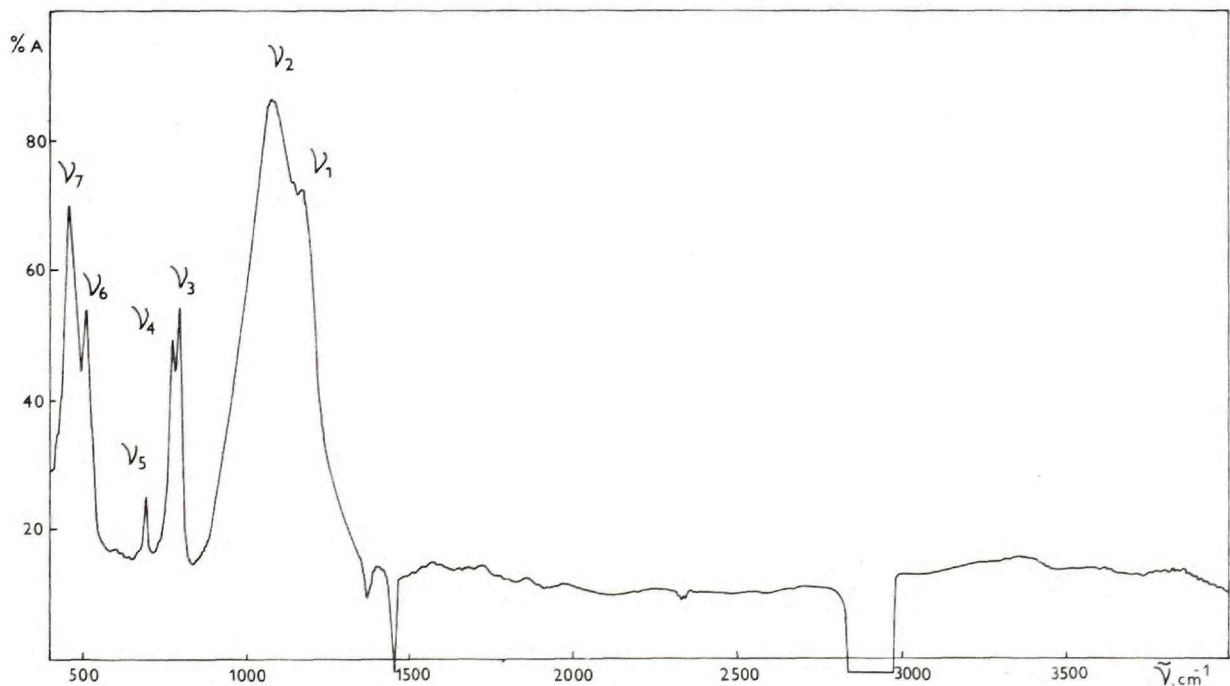


Fig. 3. Part of infrared spectrum of lydite from Kociha locality (conditions as in Fig. 1).

Obr. 3. Časť infračerveného spektra lydity z lokality Kociha (podmienky merania ako pri obr. 1).

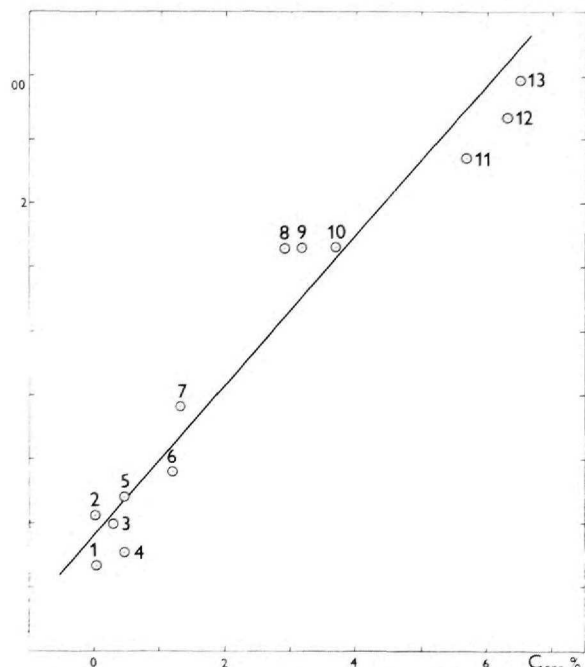


Fig. 4. Correlation plot between $(D)_{2000}$ and C_{org} values in rocks samples from Pezinok–Trojárová and Kociha localite (numbers refer to Tab. 1).
Obr. 4. Korelačná závislosť medzi hodnotami $(D)_{2000}$ a obsahmi C_{org} v horninách z lokalít Trojárová–Pezinok a Kociha (číslovanie bodov súhlasí s číslovaním vzoriek v tab. 1).

O vzťahu medzi infračervenými spektrami hornín a obsahom organického uhlíka

V rámci riešenia úloh projektu IGCP 254 Rudonosné čierne bridlice sme sledovali možnosti využitia infračervenej spektroskopie pri štúdiu a definovaní charakteru organickej hmoty v rôznych horninových typoch. Pomocou infračervených spektier sa skúmali vzorky hornín z lokality Trojárová–Pezinok (Malé Karpaty) a Kociha (Spišsko-gemerské rudohorie). Spracovali sme čierne bridlice, lydity, aktinolitické bridlice, grafitické bridlice a amfibolit (tab. 1).

Vzorky hornín z lokality Trojárová – Pezinok pochádzajú z vrtných prác realizovaných Geologickým prieskumom, š. p., závod Bratislava. Cieľom prieskumu je komplexné geologicko-ložiskové overenie a zhodnotenie Sb mineralizácie II. produktívnej zóny pezinsko-perneckého kryštalinika Malých Karpát. Z doterajších nádejných výsledkov prieskumu je evidentná priestorová spätosť tejto mineralizácie s formáciami čiernych bridlic.

Druhá skupina vzoriek je z lokality Kociha z oblasti styčnej zóny gemerika a veporika. Je tu známy najzápadnejší výskyt hornín gelnickej skupiny gemerika. Výrazný stratigrafický horizont tejto skupiny predstavujú grafitické fylity a lydity, na ktoré sa viaže mineralizácia reziduálnych uránonosných fosfátov so zvýšeným obsahom vzácnych zemín (Tréger, 1973; Oružinský et al., 1989).

Typické infračervené absorpčné spektrum aktinolitickéj bridlice je znázornené na obr. 1. Prítomné sú všetky intenzívne absorpčné pásy ($1\,175\text{ cm}^{-1}$, $1\,082\text{ cm}^{-1}$, 798 cm^{-1} , 693 cm^{-1} , 460 cm^{-1}), ktoré charakterizujú kremeň ako podstatnú zložku horniny. Výrazný výstupok pri $1\,020\text{ cm}^{-1}$ dokazuje, že ďalšou dôležitou zložkou je s najväčšou pravdepodobnosťou sericit. Na obr. 2 je infračervené absorpčné spektrum silne pyritizovanej čiernej bridlice. Vzrast absorpcie 420 cm^{-1} pravdepodobne naj-

both localities. The $(D)_{2000}$ value has been calculated from the relation $(D)_{2000} = (I_o)_{2000}/(I)_{2000}$.

Graphic presentation of $(D)_{2000}$ and C_{org} values shows linear regression between both parameters around the $2,000\text{ cm}^{-1}$ wave number area. The regression between both parameters is expressed by the equation:

$$(D)_{2000} = 0.0244 C_{org} + 0.0161 \quad (1)$$

The calculated correlation coefficient is equal to $r = 0.9745$ and the standard deviation is $s = 0.1245$. The correlation indicates remarkable precision in spite that samples are from various lithological types and different geological situations. The calculated linear regression can be used for quick estimates of organic carbon content in minerals and rocks up to 10 % total content with precision attaining $\pm 1\%$.

Literatúra

- Tréger, M. 1973: Výskyt uránonosných fosfátov v Spišsko-gemerskom rudohorí. *Mineralia slov.*, 5, 61–64.
Oružinský, V., Depta, M. a Miškovic, J. 1989: Black shales and lydites from western part of Gelnica group. In: *Newsletters of the IGCP Project 254 „Metalliferous Black Shales“*. Prague.
Van der Marel, H. W. 1976: Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay minerals and their Admixtures. *Amsterdam, Elsevier*.

spoľahlivejšie charakterizuje prítomnosť pyritu, resp. iných sulfidov. Infračervené absorpčné spektrum horniny charakteru lydity je na obr. 3.

Oblasť vlnočtov okolo $2\,000\text{ cm}^{-1}$ nemá žiadne absorpčné maximum charakteristických vibrácií, preto sa môže použiť na objektívne posúdenie pozadia spektra, t. j. kontinuálnej absorpcie v celej oblasti. Kontinuálna absorpcia pri vzorkách tuhých látok pripravených vo forme suspenzií v parafínovom oleji obvykle závisí od veľkosti častíc absorbujúcej látky. Tie spôsobujú okrem absorpcii aj rozptyl infračerveného žiarenia. Kontinuálnu absorpciu môže zvyšovať aj farebnosť a fluorescencia určitej látky.

V tab. 1 sú uvedené absorpcie pri vlnochte $\nu = 2\,000\text{ cm}^{-1}$ v infračervených spektrách vzoriek hornín z oboch lokalít. Hodnota $(D)_{2000}$ bola vypočítaná zo vzťahu:

$$(D)_{2000} = \frac{(I_o)_{2000}}{(I)_{2000}}$$

Grafické znázornenie hodnôt $(D)_{2000}$ a C_{org} dokazuje, že medzi hodnotami vlnočtov okolo $2\,000\text{ cm}^{-1}$ a obsahmi organického uhlíka v horninách existuje lineárna závislosť, ktorú možno vyjadriť rovnicou:

$$(D)_{2000} = 0.0244 C_{org} + 0.0161.$$

Vypočítaný korelačný koeficient má hodnotu $r = 0.9745$ a smerodajná odchýlka $s = 0.1245$.

Uvedená závislosť platí s pozoruhodnou presnosťou. Prítomné údaje pochádzajú z rozdielnych litologických typov a z lokalít, ktoré prekonalí rozdielny geologický vývoj. Vypočítanú lineárnu závislosť možno použiť na rýchly odhad, resp. na stanovenie obsahu organického uhlíka v mineráloch a horninách v intervale 0–10 % jeho obsahu s presnosťou $\pm 1\%$.