

УДК 553.636

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ КАРБОНАТОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

В.Ф. Крутиков, А.И. Шевелёв, А.А. Галеев

### Аннотация

В статье приведены результаты исследований доломитовых и магнезитовых пород методом электронного парамагнитного резонанса. Установлено, что применение данного метода позволяет различать указанные типы пород и выделять их переходные разновидности, а также проводить экспрессную оценку качества магнезитовых руд. Обсуждаются также закономерности размещения магнезитовых тел и возможные условия их образования.

### Введение

Основные порообразующие минералы тригональных карбонатов благодаря структурному подобию, сходству в геохимическом поведении катионов, а также близости диапазонов термодинамических условий их образования часто образуют полиминеральные ассоциации различной масштабности. Поэтому определение фазового минерального состава карбонатных пород является необходимым этапом их геолого-геохимического исследования. В лабораторных условиях для этих целей традиционно применяются методы рентгенофазового и дифференциально-термического анализа. В последние годы для фазовой диагностики стали шире применяться такие спектроскопические методы, как КР- и ИК-спектроскопия, люминесценция и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [1–4], которые позволяют получать дополнительную информацию также о тонких кристаллохимических особенностях исследуемых минералов. Современные тенденции развития соответствующей аппаратуры, ее миниатюризация и автоматизация делают эти методы перспективными для массовых и полевых измерений [5, 6].

Основной целью данной работы является критическое обобщение методических аспектов и результатов практического применения метода ЭПР к исследованию магнезиальных карбонатов на основе собственных исследований авторов и литературных данных.

### 1. Методика и результаты исследования магнезиальных карбонатов

Основой метода ЭПР является способность веществ, содержащих системы электронов с нескомпенсированным магнитным моментом, поглощать при определенных условиях энергию электромагнитного поля сверхвысокой частоты [7]. Для минералов это, в первую очередь, примесные ионы с незаполненными

электронными оболочками, т. е. ионы всех переходных групп и электронно-дырочные центры (ЭДЦ) – электроны или дырки, локализованные в дефектных позициях кристаллической решетки минералов и возникающие в минералах, как правило, в результате радиационного воздействия. Нижний предел диагностируемых концентраций парамагнитных центров (ПЦ) в веществе ограничивается чувствительностью приборов. Для многих серийных спектрометров он равен  $10^{-11} - 10^{-13}$  спинов на  $1 \text{ см}^3$  вещества, что в пересчете на весовые проценты, например для  $\text{Mn}^{2+}$ , составляет  $10^{-9} - 10^{-7}\%$ .

Для карбонатных минералов – магнезита, доломита и кальцита – характерен изоморфизм ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , замещающих в кристаллической решетке этих минералов катионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Спектры ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристаллах этих минералов хорошо изучены и описаны в работах [8–12]. Линии поглощения  $\text{Mn}^{2+}$  также хорошо диагностируются в спектрах ЭПР поликристаллических образцов при комнатной температуре [13]. Нами были записаны и расшифрованы спектры ЭПР многих тысяч проб магнезиальных карбонатов, и среди этого количества не было ни одной, в спектре ЭПР которой не диагностировались бы линии поглощения ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

Спектры ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  в поликристаллических карбонатах представляют собой суперпозицию большого числа симметричных одиночных линий, при этом положение каждой определяется ориентацией данного микрокристалла относительно внешнего магнитного поля. Практически экстремумы производной огибающей спектра  $\text{Mn}^{2+}$  в порошках карбонатов соответствуют двум «главным» ориентациям ( $\text{H} \parallel c$  и  $\text{H} \perp c$ ). И хотя в спектре ЭПР порошка идентифицируются даже линии электронных переходов  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ , наибольший практический интерес при работе с природными образцами карбонатов и карбонатсодержащих пород (как правило, поликристаллических систем) представляет очень интенсивный шестикомпонентный спектр электронного перехода  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ . На рис. 1 даны спектры этого перехода  $\text{Mn}^{2+}$  в доломите, магнезите и кальците, а также в тройной искусственной смеси этих минералов. В табл. 1 приведены эффективные g-факторы ( $g_{\text{эфф}}$ ) экстремумов первой производной линии поглощения поликристаллического препарата, а на рис. 2 представлена сильнополевая, наиболее разрешенная группа линий сверхтонкой структуры этого перехода. Из всех этих данных следует, что положение отдельных линий СТС  $\text{Mn}^{2+}$  в магнитном поле на данной частоте (т. е. эффективные g-факторы линий) для изучаемых карбонатов разное, и по спектру ЭПР порошковых проб карбонатных пород всегда можно однозначно установить, в каком минерале ион  $\text{Mn}^{2+}$  находится, и, если это доломит, выделить линии, соответствующие двум позициям замещения. Отметим, что запись и расшифровка спектров ЭПР поликристаллических карбонатов с использованием современной аппаратуры и компьютеров занимают от 10 до 20 мин. Для анализа достаточно 20–40 мг, причем проба в процессе измерений не разрушается.

Методом ЭПР было изучено распределение изоморфного  $\text{Mn}^{2+}$  в минералах (магнезите и доломите) карбонатных пород Тальского, Киргитейского, Верхотуровского (Енисейский край), Савинского (Восточный Саян), Ларгинского (Читинская обл.), Саткинского, Кзыл-Ташского, Семибратского, Ельничного (Южный Урал) и других месторождений магнезитов (несколько тысяч проб).

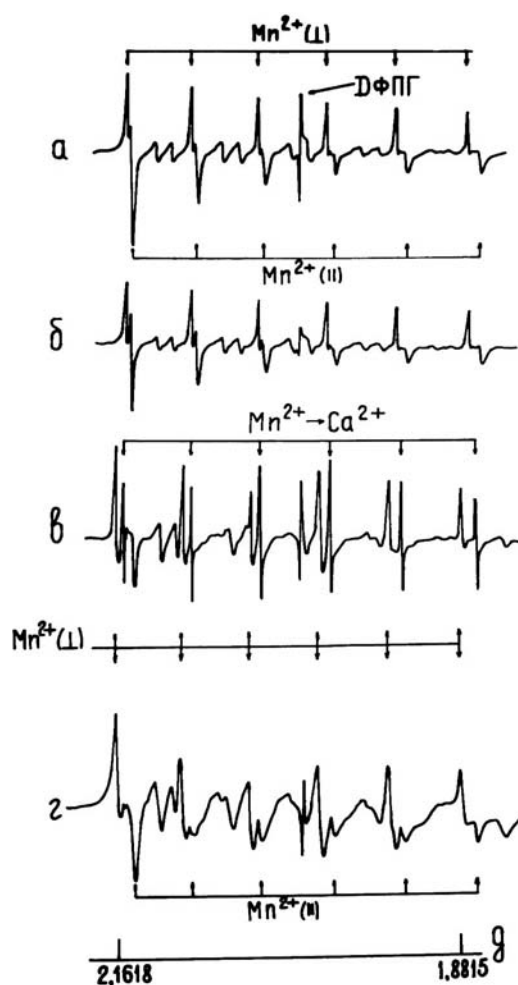


Рис. 1. Спектры ЭПР электронного перехода  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  ионов  $Mn^{2+}$  в поликристаллических карбонатах Саткинского месторождения,  $T = 300$  К,  $\nu = 9.368$  ГГц: а) кальцит; б) магнезит; в) доломит,  $K_d = 9$ ; з) доломит,  $K_d = 70$

Табл. 1

Эффективные  $g$ -факторы ( $\pm 0.0005$ ) экстремумов и точек перегиба (т. п.) шести линий СТС электронного перехода  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  ионов  $Mn^{2+}$  в поликристаллических спектрах ЭПР карбонатов при  $T = 300$  К

Минерал	Позиция	$g_{эфф}$					
		1	2	3	4	5	6
Кальцит	Ca ( $\perp$ )	2.1570	2.0967	2.0388	1.9822	1.9272	1.8740
	Ca ( $\parallel$ )	2.1517	2.0911	2.0325	1.9749	1.9186	1.8649
Магнезит	Mg ( $\perp$ )	2.1548	2.0957	2.0387	1.9827	1.9281	1.8758
	Mg ( $\parallel$ )	2.1486	2.0890	2.0315	1.9747	1.9195	1.8656
Доломит	Mg ( $\perp$ )	2.1618	2.1025	2.0446	1.9886	1.9343	1.8815
	Mg ( $\parallel$ )	2.1390					1.8689
	Ca (т. п.)	2.1547	2.0948	2.0359	1.9797	1.9245	1.8711

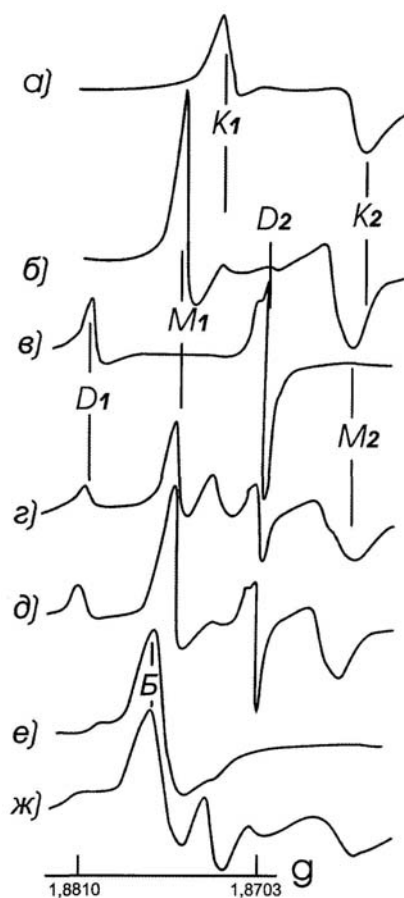


Рис. 2. Сильнополевая (шестая) группа линий СТС электронного перехода  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  ионов  $Mn^{2+}$  в поликристаллических карбонатах Саткинского месторождения (а – кальцит, б – магнезит, в – доломит, г – доломит + магнезит + кальцит, д – доломит + магнезит, е – брусит, ж – брусит + кальцит + доломит).  $K_1$ ,  $M_1$ ,  $D_1$  – линии, соответствующие ориентации  $H \perp C_3$ ;  $K_2$ ,  $M_2$  – линии, соответствующие ориентации  $H \parallel C_3$ ;  $D_2$  –  $Mn^{2+}$  в доломите в позиции Ca; Б –  $Mn^{2+}$  в брусите

По спектрам ЭПР, записанным в трехсантиметровом диапазоне при комнатной температуре, определялись следующие экспериментальные параметры: а) набор эффективных g-факторов, позволяющий однозначно идентифицировать карбонатный минерал (или два минерала) [3]; б) относительная интегральная интенсивность сверхтонких линий поглощения ионов  $Mn^{2+}$  в магнезите и доломите, пропорциональная концентрации изоморфного  $Mn^{2+}$  в соответствующих позициях замещения при прочих равных условиях; в) коэффициент  $K_d$ , равный отношению концентрации изоморфного  $Mn^{2+}$  в позиции  $Mg^{2+}$  к концентрации  $Mn^{2+}$  в позиции  $Ca^{2+}$  в доломите [13–15]; г) ширина линии ЭПР  $Mn^{2+}$  в магнезите, измеряемая по одной (сильнополевой) из сверхтонких линий и пропорциональная концентрации изоморфного  $Fe^{2+}$  [16, 17]. Последние три экспериментально определяемых параметра варьируют по всей совокупности образцов в очень широких пределах. Так,  $K_d$  изменяется от первых единиц ( $Mn^{2+}$  почти равномерно заселяет обе позиции замещения в доломите) до 100 и более

(изоморфный  $Mn^{2+}$  заселяет практически только позицию  $Mg^{2+}$ ); ширина сверхтонкой линии в спектре ЭПР  $Mn^{2+}$  в магнезите меняется от 0.13 (Ларгинское месторождение) до 1.8 мТл (Кзыл-Ташское), при этом содержание изоморфного  $Fe^{2+}$  меняется от 0.001 до 0.15%; концентрация изоморфного  $Mn^{2+}$  в магнезитах варьирует от 0.00009 (Кемпирсайское), 0.001 (Ларгинское) до 0.5% (Савинское), а в доломитах от 0.0016 (Верхотуровское), 0.015 (Саткинское) до 1.5% и более (Кзыл-Ташское). Аналогичное уширение линий в спектре ЭПР ионов  $Mn^{2+}$ , связанное с увеличением содержания изоморфного  $Fe^{2+}$ , было отмечено также для доломитов и кальцитов верхнепалеозойских отложений Среднего и Приполярного Урала [18].

Магнезиты и доломиты различных магнезитовых месторождений характеризуются «своим средним» набором экспериментальных ЭПР-параметров, причем на каждом месторождении наблюдается их определенная изменчивость. Особенно изменчив параметр  $K_d$  в приконтактных зонах [12, 19]. Например, на Савинском (Восточное Присаянье), Тальском (Енисейский кряж) и Саткинском (Южный Урал) месторождениях выявляется закономерное увеличение  $K_d$  при удалении от контакта доломита с магнезитом [13]. Это может служить поисковым критерием для выявления магнезитовых залежей в перспективных доломитовых комплексах, а также позволить оконтуривать залежи в тех случаях, когда одинаковая зернистость магнезитов и вмещающих доломитов затрудняет их макроскопическое разграничение.

В работах [16, 17] было показано, что при сравнительно низких концентрациях изоморфного марганца ( $C_{Mn} < 0.1\%$ ) и повышенных концентрациях изоморфного железа ( $C_{Fe} > 0.1\%$ ) главным механизмом уширения линий в спектре  $Mn^{2+}$  является диполь-дипольное взаимодействие ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ . При повышенных содержаниях изоморфного марганца ( $C_{Mn} > 0.1\%$ ) уширение линий спектра  $Mn^{2+}$  в основном определяется обменным (спин-спиновым) взаимодействием ионов  $Mn^{2+}$  между собой. Выявление даже простой функциональной зависимости в виде уравнения линейной регрессии между шириной линии СТС  $Mn^{2+}$  и содержанием  $C_{Fe}$  или  $C_{Mn}$  может быть использовано при предварительной оценке качества магнезитовых руд. Это позволяет установить, какая часть химически определяемого железа является примесной (изоморфной) в кристаллической структуре магнезита, что важно при оценке возможной обогатимости. Подобная методика была успешно применена при предварительной оценке качества руд Верхотуровского месторождения на Енисейском кряже. Заметное изменение ЭПР-параметров магнезита как в вертикальном разрезе, так и по простиранию позволило выделить зоны или блоки различной степени изменчивости магнезитовых руд и, соответственно, предварительно оценить их качество с выделением сортов, их геометризацией на определенных пространственных интервалах [20–22].

## 2. Обсуждение и выводы

По данным ЭПР магнезитовые толщи четко подразделяются на различные типы пород, представленные магнезитом, доломитом и их переходными разновидностями. Каждый тип пород обладает характерными для него типоморфными признаками (набором перечисленных выше экспериментальных параметров). По-

лученные на основе ЭПР типоморфные признаки карбонатных минералов позволяют проводить предварительное минералого-технологическое картирование магнетитовых месторождений: решать практические задачи по разбраковке рудных толщ с определенным составом карбонатных минералов, а также изучать их пространственное распределение [19, 20].

Метод ЭПР позволяет оперативно (6–7 проб в течение 1 ч) получить качественную информацию о минеральном составе карбонатной породы, оценить соотношение основных минеральных компонентов в пробе и проследить их изменения в разрезе при проведении геологоразведочных работ. Кроме того, продукты обжига карбонатных минералов, как правило, содержат парамагнитные примеси  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и могут быть диагностированы на основе индивидуальных особенностей их спектров ЭПР [3, 23]. Таким образом, метод ЭПР позволяет изучать изменение содержаний основных минеральных компонентов и в процессе технологической переработки сырья (обжиг, обогащение и т. д.).

В основу методики количественного определения изоморфных ионов  $Mn^{2+}$  в поликристаллических карбонатах положен принцип измерения интегральной интенсивности наиболее разрешенных сильнополевых линий в спектре ЭПР (первой производной спектра) электронного перехода  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$   $Mn^{2+}$ . Для оценки концентрации используется отношение этих интенсивностей в исследуемых и эталонных образцах с известной концентрацией  $Mn^{2+}$ . Диапазон вариаций изоморфного марганца между изученными образцами из различных месторождений магнезита достигает трех порядков. Причем нами было отмечено, что концентрации  $Mn^{2+}$  как в магнезитах, так и в доломитах одного и того же месторождения различаются в меньшей степени. Отмеченное выше служит дополнительным критерием установления генетически общих черт образования магнезитовых тел и вмещающих доломитов, поскольку примесный состав этих гидрогенных минералов наследуется от химического состава водной среды их образования.

Приведенные в данной работе результаты изучения целого ряда месторождений магнезитов обосновывают эффективность применения метода ЭПР для экспрессного – качественного и полуколичественного – анализа фазового состава и кристаллохимических особенностей магнезиальных карбонатов на различных этапах геолого-разведочных, поисково-оценочных и эксплуатационных работ. Комплексирование спектроскопических и геолого-геохимических исследований позволяет на более широкой информационной основе решать вопросы генезиса месторождений магнезитов и их взаимоотношений с другими карбонатными комплексами.

### Summary

*V.P. Krutikov, A.I. Shevelev, A.A. Galeev.* Electron paramagnetic resonance study of magnesium carbonates.

This article presents the results on electron paramagnetic resonance (EPR) study of dolomite and magnesite rocks. It was established that the use of EPR allows one to discriminate between those carbonate rocks obtaining more specific information on their transitional types and to evaluate as a preliminary the magnesite ore quality. The disposition mechanisms and probable genesis of magnesite ledges are also discussed.

## Литература

1. Крутиков В.Ф., Щербаков Н.А., Щербаков В.Д. Спектроскопические методы при поиске и оценке месторождений // Разведка и охрана недр. – 1995. – № 2. – С. 19–21.
2. Крутиков В.Ф. Использование электронного парамагнитного резонанса при изучении нерудных полезных ископаемых // Разведка и охрана недр. – 2000. – № 9. – С. 5–29.
3. Крутиков В.Ф. Электронный парамагнитный резонанс – метод фазового минералогического анализа // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1997. – С. 118–129.
4. Силаев В.И., Глухов Ю.В., Котова Е.Н. Фазовая диагностика и люминесцентно-спектроскопические свойства карбонатов в природных кальцит-доломитовых смесях // Сыктывкарский минерал. сб. – Сыктывкар: Геопринт, 2002. – № 32. – С. 68–78.
5. Соломонов В.И., Михайлов С.Г. Импульсная катодоллюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2003. – 182 с.
6. Yen A.S., Kim S.S. Radicals and Oxidants Instrument (ROXI) for Mars surface analyses // Proc. SPIE. – 2004. – V. 5660. – P. 251–258.
7. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практическое приложение метода ЭПР. – М.: Мир, 2000. – 550 с.
8. Винокуров В.М., Зарипов М.М., Степанов В.Г. Электронный парамагнитный резонанс  $Mn^{2+}$  в доломите и магнезитах // ЖЭТФ. – 1960. – Т. 39, Вып. 6(12). – С. 1552–1553.
9. Hurd F.K., Sachs M., Hershberger W.D. Paramagnetic resonance absorption of  $Mn^{2+}$  in single crystals of  $CaCO_3$  // Phys. Rev. – 1957. – V. 93. – P. 373–380.
10. Schindler P., Ghose S. Electron paramagnetic resonance of  $Mn^{2+}$  in dolomite and magnesite,  $Mn^{2+}$  distribution in dolomite // Amer. Miner. – 1970. – V. 55, No 11–12. – P. 1889–1865.
11. Wildeman T.R. The distribution of  $Mn^{2+}$  in some carbonates by electron paramagnetic resonance // Chem. Geol. – 1970. – V. 55, No 3. – P. 167–177.
12. Хасанова Н.М., Мухутдинова Н.Г., Низамутдинов Н.М., Гэт Ж.М., Галеев А.А., Булка Г.Р., Винокуров В.М. Указательная поверхность и максимальные инвариантные компоненты тензора  $\{B_{4M}\}$  спинового гамильтониана ионов  $Mn^{2+}$  в кристаллах кальцита, магнезита и доломита // Кристаллография. – 1991. – Т. 36. – С. 668–676.
13. Тимесков В.А., Крутиков В.Ф., Богданов Н.Г. Геохимия марганца в карбонатных породах магнезитовых месторождений СССР // Сов. геол. – 1983. – № 12. – С. 93–101.
14. Angus J.G., Beveridge G., Raynor B.J. Dolomite thermometry by electron spin resonance spectroscopy // Chem. Geol. – 1984. – V. 43. – P. 331–346.
15. Lumsden D.N., Lloyd R.V. Mn(II) partitioning between calcium and magnesium sites of dolomite origin // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1984. – V. 48. – P. 1861–1865.
16. Крутиков В.Ф., Тохтасьев В.С., Саитгалеев Я.Х. Влияние изоморфного железа на ширину линии СТС ионов  $Mn^{2+}$  в поликристаллических магнезитах // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1997. – С. 115–116.
17. Крутиков В.Ф. Оценка содержания изоморфного железа в кристаллической структуре магнезита методом ЭПР // Методические рекомендации НСОММИ № 133. – М.: ВИМС, 1999.

18. *Вотьяков С.Л., Козлов В.И., Алферов А.А., Крохалев В.Я., Краснобаев А.А., Панова Н.П.* Спектроскопия карбонатных отложений стратотипа рифея Южного Урала. – Уфа: БНЦ УрО АН СССР, 1991. – 70 с.
19. *Урасина Л.П., Другалева Т.А., Смолин П.П.* Главнейшие магнезитовые месторождения. – М.: Наука, 1993. – 157 с.
20. *Тохтасьев В.С., Саетгалеев Я.Х., Хайруллина Г.З. и др.* Предварительная оценка качества магнезитовых руд // Отечественная геология. – 1994. – № 4. – С. 11–15.
21. *Саетгалеев Я.Х., Тохтасьев В.С., Шевелев А.И. и др.* Минералого-геохимические критерии прогноза и поисков высококачественных магнезитовых руд // Отечественная геология. – 1996. – № 10. – С. 21–28.
22. *Крутиков В.Ф., Тохтасьев В.С., Саетгалеев Я.Х.* Особенности концентрации марганца в магнезитовых толщах докембрия // Тез. докл. Междунар. симп. по прикл. геохимии стран СНГ. – М.: ИМГРЭ, 1997. – С. 298.
23. *Муравьев Ф.А., Булка Г.Р., Винокуров В.М., Галеев А.А., Низамутдинов Н.М., Халымбаджа В.Г., Хасанова Н.М.* Типоморфизм маркирующих горизонтов пермских отложений Республики Татарстан по данным ЭПР // Докл. междунар. симпозиума «Верхнепермские стратотипы Поволжья». – М.: Геос, 1999. – С. 275–282.

Поступила в редакцию  
07.06.07

---

**Крутиков Виктор Филиппович** – доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник ЦНИИгеолнеруд, г. Казань.

**Шевелёв Анатолий Иванович** – доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой общей геологии и гидрогеологии Казанского государственного университета.

E-mail: [Anatoly.Shevelev@ksu.ru](mailto:Anatoly.Shevelev@ksu.ru)

**Галеев Ахмет Асхатович** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии Казанского государственного университета.

E-mail: [Akhmet.Galeev@ksu.ru](mailto:Akhmet.Galeev@ksu.ru)