

TARTU ÜLIKOOL
Ökoloogia ja Maateaduste Instituut
Geoloogia osakond

Kärt Üpraus

**Infrapunaspetskoopia kasutamine Zaoneega kihistu fosfaatide
iseloomustamiseks**

bakalaureusetöö geoloogias

Juhendaja: Lauri Joosu

TARTU 2012

Sisukord

1. Sissejuhatus	3
2. Infrapunane spektroskoopia	5
2.1 Fourier' teisendusega infrapunaspetskoopia.....	6
2.1.1 Fourier' teisendus	8
2.2 ATR-IR spektroskoopia	9
3. Apatiidi IR-spektroskoopia	10
4. Geoloogia	12
4.1 Zaoneega kihistu	12
4.1.1 Šungiit	13
4.1.2 Zaoneega fosfaadid	13
5. Materjal ja meetoodika.....	15
6. Tulemused	17
7. Arutelu.....	26
8. Kokkuvõte	30
Tänuõnad	31
Kasutatud kirjandus.....	32
The application of infrared spectroscopy for the characterization of the Zaonega formation fosforites.....	36

1. Sissejuhatus

Infrapunaspetskoopia (IR-spektrskoopia) meetodit kasutatakse erinevat tüüpi anorgaaniliste ja orgaaniliste materjalide (polümeerid, mineraalid, pinnakatted jne) analüüsil.

Geoloogias kasutatakse IR-spektrskoopiat kivimite ja enamasti erineva päritoluga setendite mineraalse koostise kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks iseloomustamiseks. IR-spektrskoopia eeliseks on (võrreldes tavapäraselt kasutatava röntgenstruktuuranalüüsiga) võimalus määrata halvasti korrastunud struktuuriga või amorfseid/kolloidaalseid faase, mis röntgenstruktuuranalüüsil jäävad märkamatuks. Samuti on IR spektrskoopiliselt võimalik uurida proove igasuguses olekus - gaasi, vedeliku, tahkise, pasta, pulbrina jm.

IR-spektrskoopia kasutamine keemiliste ühendite (mineraalide) uurimisel tugineb asjaolule, et neid moodustavate aatomite-ioonide polaarsed keemilised sidemed võivad infrapunase kiirguse footonitega vastastoimel venitada, väänduda või pöörduda. Kui teatud energiaga (lainepikkusega) footonid põrkuvad molekulidega, millede keemiliste sidemete omavõnkesagedus on samasugune footonitega, siis footoni energia absorbeerub ning molekuli sideme omavõnkumise amplituud suureneb. Iga individuaalse sideme karakterne omavõnkesagedus sõltub sidet moodustavate aatomite massidest, sideme asendigeomeetriast ja sideme tugevusest. Seega kujuneb teatud koostise ja ehitusega ainel iseloomulik absorptsioonispekter.

Mineraloogilistes uuringutes kasutatakse IR-spektrskoopiat savimineraalide ja teiste, tüüpiliselt halvasti kristalliseerunud hüdraatfaaside uurimiseks. Samuti leiab IR-spektrskoopia kasutamist mineraalide detailsetes struktuuriuuringutes, kus on vaja iseloomustada mingite polaarsete omadustega molekulide omadusi ja paiknemist kristallstruktuuris. Näiteks ei ole tavameetoditega röntgenstruktuuri uurimisel võimalik määrata OH-rühma olemasolu ja paiknemist, kuid IR-spektrskoopiliselt on OH-rühm hästi tuvastatav.

Apatiit on looduses levinud Ca-fosfaat, mis moodustub nii kristalliseerumisel tard- ja moondekivimites, väljasettimisega settekivimites kui ka bioloogiliselt indutseeritud/kontrollitud protsessides. Apatiit on tähtis skelett moodustav biomineraal paljudel selgrootutel ja kõigil selgroogstel.

Apatiidi koostis on suurtes piirides varieeruv ning tema kristallstruktuuris võib leida valdava PO_4^{3-} -rühma kõrval ka OH^- ja/või CO_3^{2-} -rühmi, millede olemasolu ja suhtelist sisaldust saab

määrata IR-spektroskoopiaga (Antonakosa *et al*, 2007). Settekivimites esineb apatiit varieeruva CO₃²⁻-iooni sisaldusega karbonaatfluorapatiidina (CFAp). Diageneesi käigus väheneb CFAp kristallstruktuuris karbonaatiooni sisaldus, põhjustades muutusi apatiidi kristalokeemias.

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks oli selgitada apatiidi ümberkristalliseerumise aste Zaoneega kihistu (Karjala) orgaanikarikastes setendites. Ligikaudu 2 miljardi aasta vanused Zaoneega karbonaat- ja silikaatkivimid sisaldavad vahekihte, mis on erakordselt kõrge süsiniku sisaldusega (Filippov, 1994). Neid süsinikurikkaid kivimeid (šungiite) loetakse tõendiks Maa varaseimast naftatekke sündmusest (Melezhik *et al*, 1999; 2009).

Süsinikurikas materjal esineb Zaoneega läbilõike kivimites kas autigeense kerogeense jäägi või allotigeense pürobituumenina. Zaoneega autigeensetes süsinikurikastes kivimites esineb arvatavasti maailma vanim ulatuslik settelist päritolu fosfaatne mineralisatsioon, mis on esindatud erineva diageneetilise-moondelise muutumisastmega fosfaatsete peloidide ja/või noodulitega. Lisaks kuni rohekilda faatsiese astmeni ulatuvale moondele on Zaoneega läbilõige allunud hüdrotermaalsele mõjutusele ning läbilõiget lõikavad arvukad sooned, mis on täitunud sekundaarsete mineraalidega (sh apatiidiga).

Fosfaatsete peloidide ja hüdrotermaalsete soontevõrgustike mõõtmed on tavaliselt alla 0.5 mm, mistõttu ei ole erinevate generatsioonide eristamiseks ja iseloomustamiseks võimalik kasutada röntgenstruktuuranalüüsi meetodit.

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli, esiteks, tutvuda IR-spektroskoopia meetodi ja selle kasutusvõimalustega geoloogias; teiseks, iseloomustada infrapunaspektroskoopiliselt erinevat tüüpi fosfaatide koostist Zaoneega kihistu orgaanikarikastes kivimites ning kolmandaks, selgitada infrapuna spektroskoopias meetodil karbonaatiooni olemasolu ja sisaldused Zaoneega kihistu fosfaatsetes moodustistes.

2. Infrapunane spektroskoopia

Infrapunaspektroskoopia (IR-spektroskoopia) on üks enam kasutatavatest meetoditest materjalide (polümeerid, mineraalid, pinnakatted jne) analüüsil. IR-spektroskoopia eeliseks on võimalus uurida proove igasuguses olekus. Erinevate IR-spektroskoopia tehnikatega on võimalik uurida gaase, vedelikke, tahkiseid, pastasid, pulbreid jm.

IR-spektroskoopia meetod põhineb molekulis olevate aatomite seaduspärasel vibreerimisel. Uuritavat proovi ergastatakse infrapunase valgusega ning vaadeldakse millise lainepikkusega (energiaga) kiirgus uuritavas materjalis neeldub. Sedasi saadakse uuritava proovi infrapunaspekter, mille abil on võimalik interpreteerida proovi keemilist koostist (Joonis 1).

Infrapunaspektri võib tinglikult jagada kolmeks peamiseks piirkonnaks: kauginfrapuna ($<400\text{ cm}^{-1}$), keskinfrapuna ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) ja lähisinfrapuna ($13\,000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) (Stuart, 2004).

Infrapunase meetodiga ei ole võimalik mõõta otseselt aatomeid, vaid mõõdetakse aatomite vahelisi sidemeid. Kuna iga kahe või enama aatomi vahelise sideme jõud erineb mõnevõrra, on selle kaudu võimalik tuletada proovi keemiline koostis (Stuart, 2004).

IR meetodiga ei saa registreerida kõiki aatomite vahelisi sidemeid. Selleks, et proovis toimuks infrapunase valguse neeldumine, peab muutuma molekuli dipoolmoment, mis omakorda sõltub aatomite vahelise sideme pikkusest ning laengute jaotusest. Dipoolmomendi muutmine on võimalik juhul, kui pärast footoni neeldumist muudavad aatomid oma asukohta molekulis nii, et neid ümbritseva elektronpilve mingis osas muutuks elektrontihedus. Vastav molekuli osa muutub kas positiivsemaks või negatiivsemaks. Mida suurem on dipoolmomendi muutumine, seda intensiivsem on neeldumine ja neeldumismaksimumid (Stuart, 2004).

Aatomid võivad oma asukohta molekulis muuta vastavalt lubatud vabadusastmetele. Igal mittelineaarsel molekulil on $3N-6$ ja lineaarsetel molekulidel $3N-5$ vabadusastet või võnkumise tüüpi (N on aatomite arv molekulis). Võnkumise tüübid jagunevad valentsvõnkumisteks ja deformatsioonivõnkumisteks. Valentsvõnkumise käigus muutub sideme pikkus ning deformatsioonivõnkumisel sidemete vaheline nurk. Sellest tulenevalt on näiteks O_2 molekulil võimalik $3*2-5=1$ vabadusastet. Hapniku puhul on selleks vabadusastmeks aatomite vahelise sideme venitus. Selline venitus aga ei põhjusta muutusi dipoolmomentis ja sellest tulenevalt ei ole võimalik IR meetodiga määrata hapniku molekule.

Mittelineaarsel H₂O molekulil on $3 \times 3 - 6 = 3$ vabadusastet, milledeks on sümmeetriline ja asümmeetriline valentsvõnkumine ning deformatsioonivõnkumine. Vee molekul omab dipoolmomenti ning seetõttu saab seda määrata IR meetodiga (Stuart, 2004).

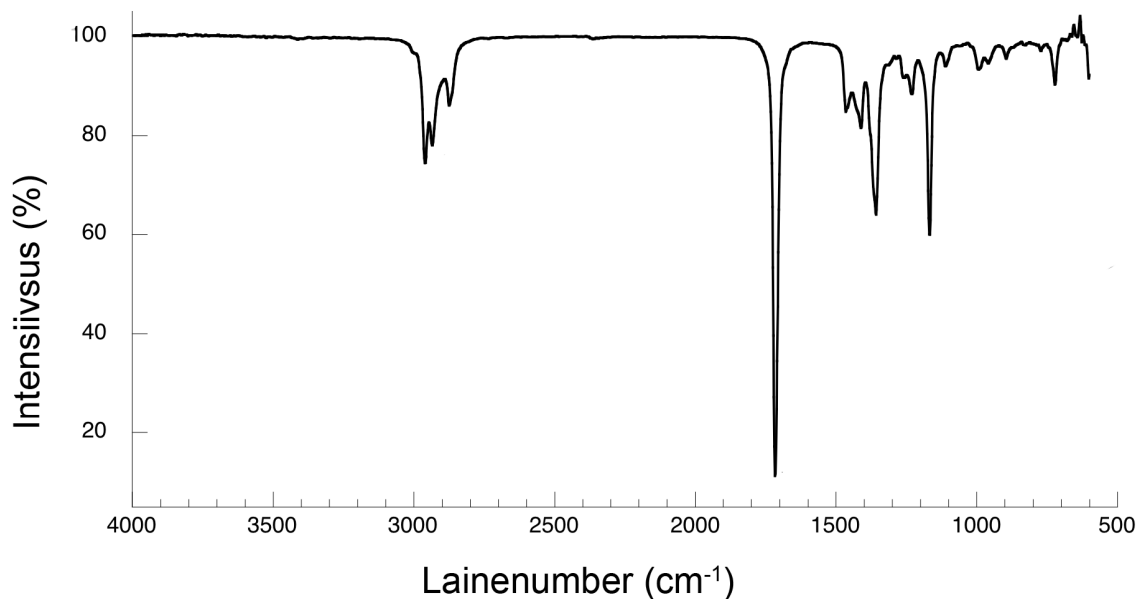
2.1 Fourier' teisendusega infrapunaspetskoopia

Fourier' teisendusega ehk FTIR spektromeeter tüüpi instrumendis rakendatakse matemaatilist protsessi nimega Fourier' teisendus. Fourier' teisendusega töödeldakse mõõtetav signaal nn lainearv-signaalist (st lainearv-neeldumise intensiivsus) sagedus-signaaliks. Fourier' teisenduse kasutuselevõtt võimaldab, võrreldes tavalise skaneeriva spektromeetriga, tunduvalt paremat lahutusvõimet, kõrgemat signaal-müra suhet ning spektri saamist väga lühikese aja jooksul. FTIR spektromeetri juhtimine ja spektrite analüüsimine toimub arvuti abil (Stuart, 2004).

Iga neeldumisspektroskoopia eesmärk on mõõta, kui hästi proov neelab valgust erinevatel lainepikkustel. Neeldumise intensiivsus määrab aine hulga ning saadava spektri tippude maksimumide kuju uuritava aine. Lihtsaim viis spektri saamiseks oleks proovi valgustamine monokromaatilise valgusega ning seejuures mõõta kui palju valgust absorbeeritakse. Seda protsessi tuleks korrata erinevatel lainepikkustel, et joonistuks välja intensiivsusdiagramm.

FTIR on üks võimalikest meetoditest, kuidas omandada sama informatsiooni ühe korraga kõigi lainepikkuste jaoks. Selle asemel, et lasta proovile monokromaatilist valgust, kiiratakse proovi valguskiirega, mis sisaldab endas erineva lainepikkusega kiiri. Enne proovini jõudmist läbib valgus interferomeetri ja seejärel jõuab detektorisse, kus mõõdetakse valguse neeldumist. Tulemuseks saadakse proovi neeldumisspekter, millele rakendatakse Fourier' teisendus (Joonis 1) (Stuart, 2004).

Eespool kirjeldatud valguskiire tekitamiseks kasutatakse lairibavalgusallikat, mis sisaldab endas kogu mõõdetavat valgusspektrit (tavaliselt 2,5 μm kuni 25 μm). Valgust lastakse kindla konfiguratsiooniga peeglitele (tavaliselt Michelsoni interferomeeterile), mis lasevad osa valgust läbi, kuid blokeerivad samaaegselt valguse interferentsi tõttu ülejäänud. Iga uue andmepunkti jaoks töödeldakse valguskiirt ühe peegli liigutamisega. Sedasi muudetakse läbilastava valguse lainepikkuste komplekti. Saadud andmeid töödeldakse arvutiga ning kasutatakse Fourier' teisendust, mille tulemusel saadakse uuritava proovi IR-spekter ehk interferogramm (Stuart, 2004).



Joonis 1. Näide infrapunasppektrist, kus x-telg tähistab lainenumbrit ning y-telg neeldumise intensiivsust algse kiire intensiivsuse (100%) suhtes.

Tavaliselt kasutatakse FTIR spektromeetris Michelsoni interferomeetrit. Michelsoni interferomeeter koosneb kahest peeglist, mis paiknevad ristuvatel tasanditel. Üks peeglist liigub risti tasandiga, kuid teine on fikseeritud. Mõlema peegli tasandit lõikab poolpeegeldav kile ehk kiirtejagaja (Stuart, 2004).

Kui lasta joondatud valguskiir lainepikkusega λ ideaalsesse kiirtejagajasse, siis 50% valgusest langeb fikseeritud peeglile ning 50% liikuvale. Tekkinud kiired peegelduvad peeglitelt ning suunatakse kiirtejagajasse tagasi, kus need uuesti liituvad ja toimub valguslainete interferents (samal faasis võnked võimendavad üksteist ja vastas faasis võnked kustutavad). Interferomeetrist väljuva kiirgusega kiiritatakse proovi ning selle läbinud valgus registreeritakse detektoris, kus registreeritud tulemik on interferogramm. Mõõtmiste käigus muudetakse pidevalt liikuva peegli asukohta, mis tingib valguskiirte erineva kombineerumise ja kustutamise. Tulemuseks on kompleksne interferogramm. IR spektri saamiseks tuleb konstrueerida interferogramm prooviga ja ilma proovita. Saadud interferogramm muudetakse Fourier' teisendusega proovi IR- neeldumisspektriks (Stuart, 2004).

FTIR instrumentidel on mitmeid eeliseid tavalise skaneeriva IR spektromeetri ees. Fellgett'i eelis võimaldab kiiresti registreerida palju spektreid ja need keskmistada. Jacquinot' eelis tagab kogu kiirguse ära kasutamise, mis põhjustab signaal-müra suhte kasvu. Connes'i eelis

tähendab seda, et lainepikkuste skaala on väga usaldusväärset paigas. Lisaks nimetatud eelistele puudub praktiliselt hajuskiirguse probleem, lahutusvõime on üle kogu skaala konstantne ning spektrites puuduvad katkestused. Puuduseks on aga asjaolu, et masinad on ühekiirelised, mille tõttu peavad allikas ja detektor olema ülistabiilsed. Vajalik on kiiretoimeline detektor (Stuart, 2004).

FTIR-i resolutsioon sõltub eelkõige, kui suure amplituudiga saab liikuda interferomeetris asuv liikuv peegel. Suur peegli liikumisamplituud tingib suurema kiirtekäigu erinevuse, mis võimaldab detektoril eristada sarnase lainepikkusega valguskiiri. Näiteks kui liikuva peegli amplituud on 0,625 cm on parim võimalik resolutsioon 8 cm^{-1} kui aga liikuva peegi amplituud on 1 cm siis maksimaalne resolutsioon on $0,5 \text{ cm}^{-1}$ (Stuart, 2004).

Resolutsioon oleneb ka proovist. Juhul kui proovi sees varieerub kindla keemilise koostisega molekulide vaheline keemiline side (nt vees on erineva tugevusega vesinik sidemed) on tulemuseks IR absorbeerimine laias spektraalvahemikus. Sellisel juhul on resolutsioon piiratud analüüsitava prooviga ning ei sõltu seadme resolutsioonist (Stuart, 2004).

2.1.1 Fourier' teisendus

Praktikas koosneb interferogramm reast mõõdetud intensiivsustest. Intensiivsused on saadud kindlate väärtustega tõkestustel. Järgnevate tõkestuste väärtuste erinevus on konstantne st moodustab harmoonilise rea. Seetõttu on diskreetne Fourier' teisendus võimalik (Stuart, 2004).

Vajalikud Fourier' analüüsi algoritmid hõlmavad endas detektorile langeva kiirguse intensiivsust ja spektri võimsustihedust kindlal lainearvul. Kasutatakse kahte Fourier' analüüsi võrrandit, seejuures mõlemat valemit saab üksteiseks ümber teisendada. Neid valemeid nimetatakse Fourier' transformatsiooni paariks. Esimene valem näitab võimsustiheduse variatsiooni tee pikkuse erinevuse funktsioonina, mis iseenesest on interferentsi muster. Teine valem näitab intensiivsuse variatsiooni lainearvu funktsioonina (Stuart, 2004).

FTIR' spektri saamiseks tuleb konstrueerida interferogramm prooviga ja ilma proovita. Saadud interferogrammid transformeeritakse spektriteks. Mõlema spektri suhe vastab kahekordse kiire disperssele spektrile (Stuart, 2004).

2.2 ATR-IR spektroskoopia

ATR ehk nõrgendatud täielik sisepeegeldus (Attenuated Total Reflectance) põhineb täieliku sisepeegelduse nähtusel. Proov asetatakse alusele ning selle vastu surutakse ATR-kristall. Proovile juhitakse läbi ATR-kristalli infrapunast kiirgust sellise nurga all, et toimuks täielik sisepeegeldus. Osa kiiratavast valgusest neeldub proovis, kuid osa peegeldub tagasi. Seejärel mõõdetakse tagasipeegeldunud valguse intensiivsust ning võrreldakse ilma proovita mõõdetud tagasipeegeldunud valguse intensiivsusega. ATR spektromeetris kasutatakse vees halvasti lahustuvaid kõrge murdumisnäitajaga kristalle, näiteks tsinkseleniid (ZnSe), germaanium (Ge) ja thalliumjodiid (KRS-5). ATR infrapunaspektromeeter on tänapäeval laialt levinud, kuna proove pole vaja ettevalmistada, mõõtmine on kiire ning spektreid saab peaaegu mistahes tahketest või vedelatest ainetest (Larkin, 2011).

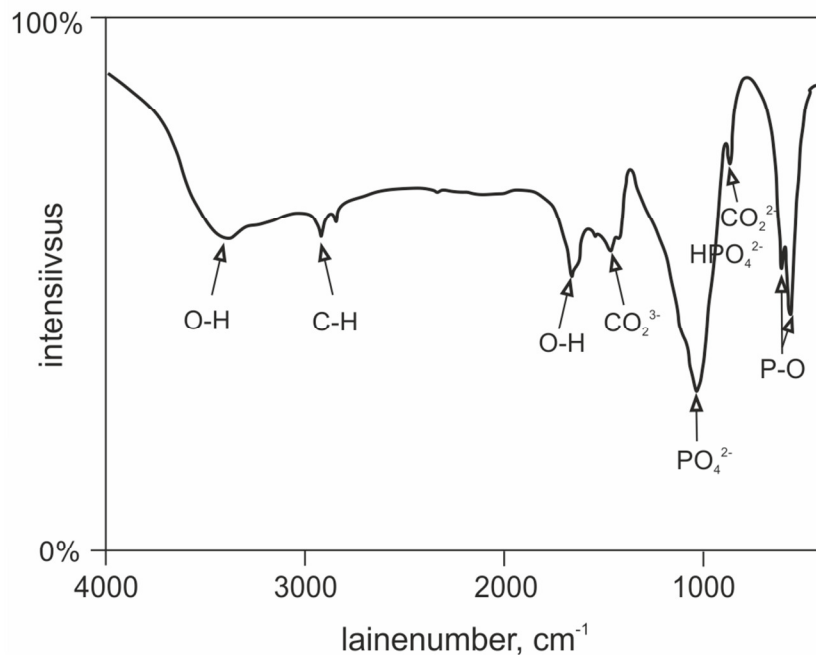
FTIR-i on võimalik teha nii keskmistatud proovist kui ka niiõelda punktanalüüsi õhikust. Keskmistatud proovi analüüsimiseks tuleb eelnevalt proov peenestada ning lisada sellele täiteainet nagu vedel parafiin. Pärast parafiini lisamist uhmerdatakse segu, kuni moodustub spektri registreerimiseks ühtlane pasta. Tulemuseks saadakse kogu proovi üldine keemiline koostis. Punktanalüüs ei vaja proovi erilist ettevalmistust, kuid uuritava proovi pind peaks olema sile. ATR-IR spektromeeter on ühendatud mikroskoobiga, mille abil otsitakse, näiteks õhikult huvipakkuv punkt ning registreeritakse selle neeldumisspekter. Saadud spekter iseloomustab kindla punkti keemilist koostist. ATR-IR mikroskoobi analüüsi punkti suurus on 2-15 μm (Larkin, 2011).

3. Apatiidi IR-spektroskoopia

Apatiidi üldvalemiks on $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, seejuures X võib olla F^- (fluorapatiit, FAp), OH^- (hüdroksüülapatiit, HAp), CO_3^{2-} (karbonaatapatiit, CAp) või Cl^- (kloorapatiit). Apatiidi kristallstruktuuris on laialt levinud ionvahetused, kus üksioon asendab teist samamärgilist, kuid erineva laengugaiooni. Neutraalsuse tagamiseks seotakse vastupidise märgiga ioone kristallstruktuuri tühemikesse, millest tulenevalt esinevad paarisasendumised (Antonakosa *et al*, 2007).

Fosfaatsete setendite apatiitne aine koosneb peamiselt karbonaat-hüdroksüülapatiidist (CHAp) ja -fluorapatiidist (CFAp, frankoliit) (McClellan, 1969, cit Fleet, 2009). Karbonaadi sidumist apatiidi kristallstruktuuri on täheldatud peamiselt kahes positsioonis (Nelson and Featherstone 1982; Suetsugu *et al*, 1998, cit Mason *et al*, 2009). Karbonaat võib asendada nii anioonset X komponenti kui ka fosfaadi rühma. Vastavalt nimetatakse esimest A-tüüpi ja teist B-tüüpi asendumiseks (Mason *et al*, 2009). CHAp ja CFAp koostisesse kuuluvaid PO_4^{3-} , OH^- ja CO_3^{2-} -rühmi saab määrata IR-spektroskoopiaga, mis teeb sellest hea meetodi apatiidi uurimiseks (Antonakosa *et al*, 2007).

Igale konkreetsele funktsionaalrühmale (PO_4^{3-} , OH^- , CO_3^{2-}) vastavad karakteristikud võnkumised, mis neelduvad infrapunases spektris kindlatel lainepikkustel (Joonis 2).



Joonis 2. Biogeense apatiidi infrapunaspespekter

Apatiidi summaarne neeldumisspekter moodustub PO_4^{3-} , OH^- , CO_3^{2-} neeldumisspektrite liitumisel. Fosfaatrühma iseloomustavad neeldumised lainepikkustel 1090-1040 cm^{-1} , 962 cm^{-1} ja 603-565 cm^{-1} , B-tüüp karbonaati 1457-1420 cm^{-1} ja 875 cm^{-1} ning A-tüüpi 1550 cm^{-1} . Võivad esineda ka neeldumised, mis iseloomustavad kaltsiiti (712 cm^{-1}), aragoniiti (713 cm^{-1} ja 700 cm^{-1}) ning vateriiti (745 cm^{-1}). OH-rühmale vastab lainepikkuste vahemik 3500-3600 cm^{-1} ning ~630 cm^{-1} (Krajewski *et al*, 2004).

Setteliste apatiitide spektri interpreteerimist raskendavad aga veemolekulide vibratsioonidest tulenevad nihked, lisatipud, tippude kattumine ning varjumine. Samuti mõjutab CO_3 -rühma sidumine apatiidi kristallstruktuuri OH-rühmale ja PO_4 -rühmale infrapunases spektris iseloomulikku neeldumiskiirkonda, sest karbonaat vähendab kristallstruktuuri sümmeetriat ning stabiilsust (Veiderma *et al*, 2005).

4. Geoloogia

Onega struktuur asub Balti kilbi ja Vene platvormi üleminekutsoonis Karjalas. Piirkond on fleksuurilaadselt paindunud ning seda lõikavad mitmed sügavad NW-SW- ja madalamad NW-SE-suunalised murrangud. Aerofotodega ja puuraukudest kogutud informatsiooni põhjal vahelduvad laiad alangud kitsaste ülangutega (Buseck *et al*, 1997).

Onega paleobasseini täidavad Alam Proterosoilised kivimid. Läbilõike ülemise osa moodustavad Vespia vanuselised väikeste sünkliiniaalsete struktuuride tuumades säilinud liivakivid. Vespia kivimitele järgneb 200-600 m Kalevia karbonaatseid kivimeid, seejärel 1200-200 m süsinikku sisaldavaid Ludicovia kivimeid. Ludicovia kivimeid läbivad olenevalt piirkonnast 4 kuni 10 diabaasi sillid, millede kogu paksus ulatub 1200 m-ni. Ludicovia kivimitele järgneb 400-600 m Jatuli vanuseliseid karbonaatseid kivimeid. Onega struktuuri ümbritsevad peamiselt Arhaikumi graniit-gneisid, kuid loode nurgas esinevad ka Ülem Arhaikumi rohekivimid ja Alam Proterosoikumi Sumia ja Sariolia kihistu metasetendid. Kogu regionaalset geoloogiat on mõjutanud kontinentaalne riftistumine, mida iseloomustavad diabaasi daikid ja sillid (Lepland *et al*, 2012).

4.1 Zaoneega kihistu

Zaoneega kihistu noorimaks piiriks on 1980 ± 27 Ma, mis on saadud lasuva Suisara formatsiooni gabrokeha dateeringutest (Pukhtel *et al*, 1998, 1999). Alumiseks piiriks võib pidada Pb-Pb meetodiga dateeritud lamava Tulomozero dolokivi vanust 2090 ± 70 Ma (Melezhik *et al*, 2004). Zaoneega 1500 m paksune suksessioon silikaatsetest purdsetetest, karbonaat- ja silikaatkivimitest, mis vahelduvad aluseliste tuffide, laavade ja sillide vahekihtidega (Galdobina, 1987, *cit* Lepland *et al*, 2012) on erakordselt rikas orgaanilise süsiniku kihtidest ja soontest (Filippov, 1994, *cit* Lepland *et al*, 2012). Süsinikurikas materjal esineb Zaoneega kihistu kivimites autigeense kerogeense jäägi ja allotigeense pürobituumenina. Mitmed intervallid on pürobituumeniga läbiimbunud ning kogu Zaoneega kihistu ulatuses, kui ka lasuvates sette- ja vulkanogeensetes kivimites, võib jälgida pürobituumeni, kvartsi või süsinikurikka materjali sooni (Melezhik *et al*, 1999; 2009). Zaoneega kihistus Onega paleobasseini setetes on täheldatud kõrgendatud fosforisisaldust, mis ulatub kuni 4,8 wt% P_2O_5 (Lepland *et al*, 2012).

4.1.1 Šungiit

Onega järve Paleoproterosoiline setete suksessioon on rikastunud orgaanilise süsinikuga, mis esineb mineraloid šungiidina. Terminit šungiit on kasutatud mitmeti, nii süsinikurikaste kivimite iseloomustamisel süsiniku sisalduse alusel kui ka elemendilise süsiniku struktuuri kirjeldamisel (Kovalevski, 1994, *cit* Buseck *et al*, 1997). Mõningad autorid kasutavad šungiiti kui omadussõna, näiteks šungiitkilt või -diabaas (Sudovikov, 1937, *cit* Buseck *et al*, 1997), samas teised viitavad šungiit kivimitele ja nende eritüüpidele (Sokolov *et al.*, 1984, *cit* Buseck *et al*, 1997). Käesolevas töös mõeldakse šungiitide all Onega järve piirkonnas levinud redutseerunud süsinikku sisaldavaid kivimeid.

Šungiitne süsinik on must grafitiseerumata struktuurselt heterogeenne klaasjas poolmetalse läikega mineraloid, mis võib sisaldada kuni >98 wt% C. Šungiitides esineb süsinik ebaregulaarselt paiknevate ~10 nm gloobulitena ega moodusta kindlat struktuuri. Põhilised lasuvusvormid on kas stratifitseerunud šungiidirikkad kivimid või diapiirid. Eelmainitud on tekkinud metamorfiseerunud naftast ja migreerunud bituumenist, mis olid algselt vedelad süsivesinikud, kuid tänapäeval esinevad orgaanikarikaste geelidest või mudadest moodustunud silikaatsete kivimitena (35-75 wt% SiO₂ ja 20-55 wt% C_{org}) (Melezhik *et al*, 2004).

4.1.2 Zaoneega fosfaadid

Zaoneega kihistu ülemises osas, mis hõlmab C_{org} ja sulfiidirikka dolokivimi suksessiooni, ränikivimit, grauvakke ja aleuroliit-savikivimeid, leidub fosforirikkaid intervale. Vastavad intervallid on määratud FAR DEEP puursüdamikes 12A ja 13A, samuti Shunga küla lähedal asuvas paljandis. Fosfaadid esinevad C_{org}-rikastes peeneteralistes ränisetetes ja dolokivides autigeensete konkretsioonide ning tsementidena. Jämedaterlistes liivakivides ja kruusades leidub fosfaatseid purdosakesi, mis esindavad erodeeritud ja ümbersettinud fosfaate tsemendiga setteid ning konkretsioone (Lepland *et al*, 2012).

Fosfori peamiseks esinemisvormiks fosfaatsetes tsementides ja konkretsioonides on mikrokristalliline karbonaatfluorapatiit (frankoliit), samuti leidub väheses koguses püriidi kristalle ja kaltsiidi ning karbonaatsete mineraalide läbikasveid. C_{org}-rikaste setete šungiitsetes vahekihtides on kontsentreerunud autigeensed fosfaatsed setted. Tüüpiline fosfaatsete setete koosinemine ja läbikasvamine kaltsiidiga viitab nende faaside üheaegsele tekkele, mille põhjustas tõenäoliselt orgaanilise materjali diagenetiline lagunemine (Lepland *et al*, 2012).

Sekundaarsed murenemisprotsessid on mõjutanud nii autigeenseid fosfaatseid konkretsioone ja tsemente kui ka fosfaatseid purdosakesi jämedateralistes setetes. Fosfaatsete kihtide ja läätsede tekke lähedane seos varasema generatsiooni fosfaatsete purdosakestega võib viidata fosfaadi väljakandele purdsetetest ning külgnevale ümbersetamisele. Fosfaatsete purdosakesed moodustusid algselt pinnaaluses, ilmselt suboksilises-anoksilises diageneetilises keskkonnas. Osakeste ümbersetamine erosiooni tõttu hapnikurikka sette pinnale võis põhjustada keemilist ebastabiilsust ning mõningate metastabiilsete faaside lahustumist, millest tulenesid lokaalsed kõrgendatud lahustunud fosfaadi kontsentratsioonid. Ilmselt kulutasid fosfaatseid osakesi hilisemad diageneetilised või hüdrotermaalsed fluidid. Need fluidid põhjustasid varasema staadiumi ebapuhaste fosfaatsete osakeste osalist lahustumist ning puhta, saastumata apatiidi settimist purdosakeste ümber, moodustades purdosakesi ja algset kivimit lõikavate soonte süsteeme. Sellistes soontes leidub fosfaatseid mineraale nagu monatsiit, autuniit ja ksenotiim, mida ei esine tumedates/sogastes fosfaatsetes purdosakestes. Nende faaside kristallisatsiooniks vajalikud REE, Y ja U omastati tõenäoliselt kõrge jälgelementide kontsentratsiooniga varasema generatsiooni fosfaatsetest setetest. Mõningaid jälgelemente võis algselt kanda orgaaniline materjal, kust infiltreeruvad fluidid võisid adsorbeeritud materjali murenemise käigus edasi kanda (Lepland *et al*, 2012).

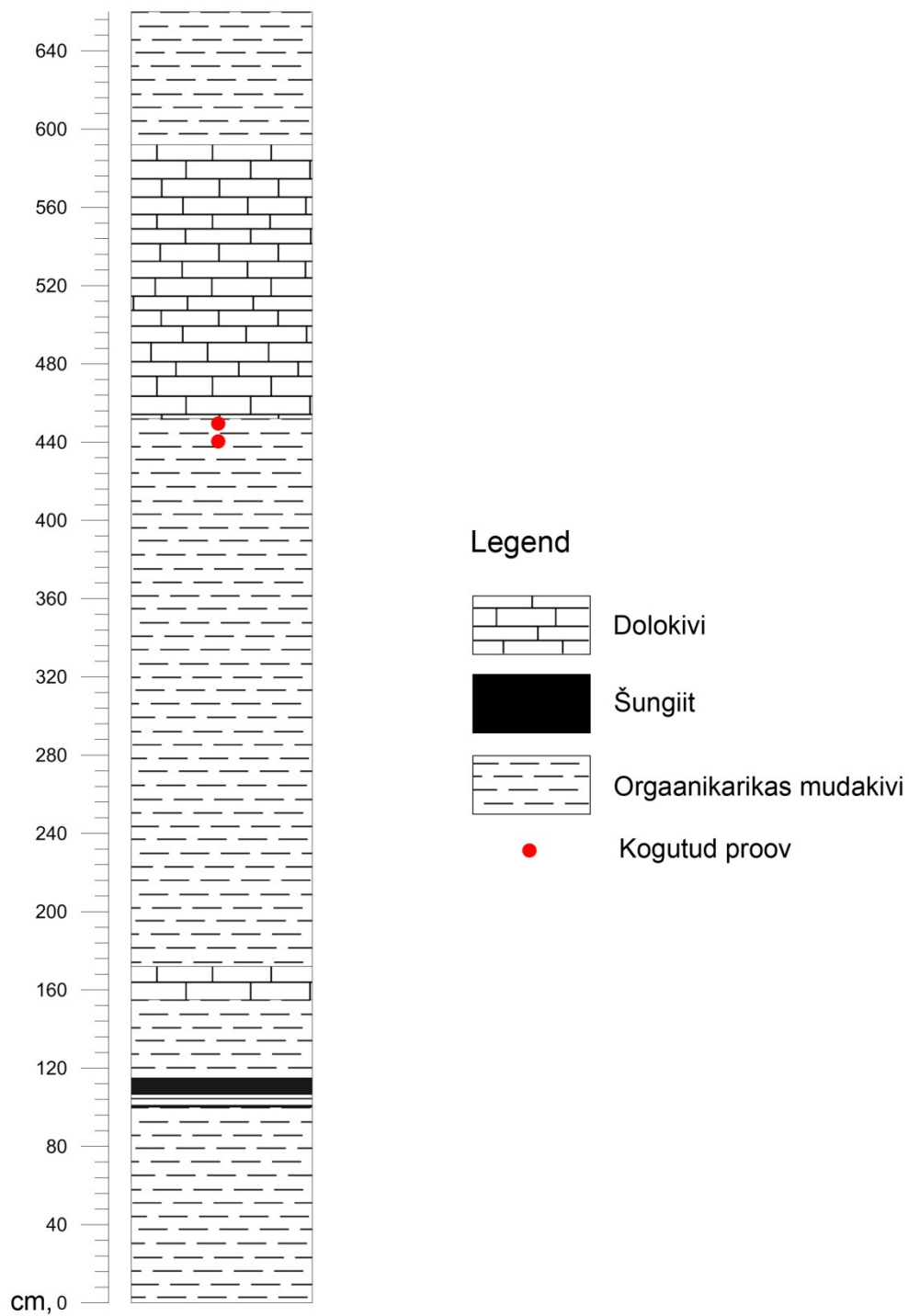
5. Materjal ja metoodika

Käesolevas bakalaaurusetöös uuritud proovid on kogutud Aivo Leplandi ja Lauri Joosu poolt Šunga küla juures asuvast paljandist 2011. aastal välitööde käigus. Paljandi asukoht on 62°35'32" põhjalaiust ja 34°55'38" idapikkust. Tegemist on šungiitse materjaliga 15 cm paksusest kihist Zaoneega kihistust, kus esinevad kõrged fosfaadi kontsentratsioonid (Joonis 3). Proovid koguti 444 cm (SH11_P1_29-35A) ja 446 cm (SH11_P4) kõrguselt paljandi null tasemest.

Šungiidi proovid impregneeriti epoksüüdvaiguga ja neist valmistati poleeritud pinnaga kivimikehad Norra Geoloogiakeskuses. Läbilõikest valiti kaks proovi SH11_P4 ja SH11_P1_29-35A, milles kaardistati fosfaatsete moodustiste levik. Erinevat (morfoloogilist) tüüpi fosfaadi ilmingute mineraalse koostise iseloomustamiseks valiti skaneeriva elektronmikroskoobi kaardistamisega välja 21 uuringupunkti.

Igast punktist koguti Tartu Ülikooli Keemia Instituudis FTIR neeldumisspekter. Spektrid registreeriti OMNIC Picta tarkvaraga Nicolet iN10MX-ATR spektromeetriga, seejuures kasutati germaanium kristalliga ATR otsikut. Spektrid koguti lainearvude vahemikus 650-4000 cm^{-1} , resolutsiooniks 4 cm^{-1} ning igast punktist tehti 16 skaneeringut.

Kogutud spektritel määrati apatiidi koostisele iseloomulikud IR absorptsiooni maksimumid. Lisaks mõõdeti fosfaatiooni neeldumismaksimumi lainepikkusel 570 cm^{-1} ning karbonaatiooni neeldumismaksimumi 1420 cm^{-1} integraalsed intensiivsused karbonaadi sisalduse määramiseks.



Joonis 3. Litoloogiline tulp Shunga küla lähendal paiknevast paljandist, kus on märgitud punaselt analüüsitud proovide paiknemine. Null tähistab paljandi alumist piiri.

6. Tulemused

ATR-FTIR spektromeetriga registreeriti proovides SH11_P1_29-35A ja SH11_P4 21 uuringupunkti neeldumisspektrid ning paralleelselt tehti ka uuritud alade skaneerivelektronmikroskoopia pildid. IR-spektroskoopia spektrid ja vastavate uuringupunktide skaneerivelektron mikroskoopia kujutised on näidatud joonistel 7-10.

Spektrites esinevad apatiidi struktuuri funktsionaalsed rühmad tuvastati nende karakteristiklike neeldumisjoonte asendi kaudu. Vastavalt apatiidi kristalliseerumisastmele ja amorfse süsiniku sisaldusele apatiidi agregaatide maatriksis võib jagada infrapunaspetskoopia neeldumisspektrid nelja rühma:

- 1) selgete intensiivsete tippudega sekundaarsed apatiidi sooned;
- 2) skaneeriv-elektronmikroskoobi kujutistel puhtad, kuid hajusa orgaanilise süsiniku lisandist mõjutatud taustamüraga IR-spektrid;
- 3) tugeva taustamüraga tumedad apatiidi kogumikud ning
- 4) amorfse süsiniku rikkad mustade primaarsete apatiidi noodulite taustamüraga spektrid.

Selgelt eristuvad nii SEM pildidel kui ka IR spektritel sekundaarse apatiidi soonte kristallagregaadid, millede spektrites on kõige selgemini tuvastatavad apatiidile iseloomulikud neeldumised ning erinevalt ülejäänud registreeritud spektritest puudub tugev taustamüra.

Kõige intensiivsem apatiidi PO_4 molekuli neeldumine on lainearvul $\sim 1016,47 \text{ cm}^{-1}$, kuid selgelt eristuvad ka neeldumised lainearvudel $\sim 1091,2 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 964,3 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 594,27 \text{ cm}^{-1}$ ja $\sim 574,77 \text{ cm}^{-1}$ (Joonis 7). B-tüüpi karbonaatioonile iseloomulikud neeldumised lainepikkustel $\sim 1448 \text{ cm}^{-1}$ ja $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ on väga väikese intensiivsusega, samas esineb neeldumine lainearvul $\sim 743,2 \text{ cm}^{-1}$, mis võiks olla iseloomulik vateriidiga seotud karbonaadile. Kõikidel sekundaarse apatiidi spektritel esineb OH-rühmale iseloomulik neeldumine lainearvul $\sim 3538,9 \text{ cm}^{-1}$.

Primaarsete apatiidi noodulite spektrite interpreteerimist raskendab taustamüra, mis avaldub baasjoone moonutusena. Vaatamata taustamürale on spektritel tuvastatavad B-tüüpi karbonaatioonile iseloomulikud neeldumised lainepikkustel $\sim 1448 \text{ cm}^{-1}$ ja $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$.

Puhtamate (so väiksema amorfse süsiniku sisaldusega) primaarsete apatiidi noodulite spektrites on intensiivseim PO₄ neeldumine lainearvul ~1016,65 cm⁻¹, samuti esinevad neeldumised lainepikkustel ~1090,30 cm⁻¹, ~594,7 cm⁻¹ ja ~571,6 cm⁻¹ (Joonis 8). Vastavates neeldumisspektrites puuduvad OH-rühmale iseloomulikud neeldumised suurematel lainepikkustel.

Primaarsete SEM kujutisel tumedate apatiidi noodulite neeldumisspektrite interpreteerimise muudab keeruliseks tugev taustamüra. Tuvastada saab PO₄ neeldumised lainepikkuste vahemikus ~1087,43 - ~958,34 cm⁻¹ ning ~594,88 cm⁻¹, seejuures intensiivseim neeldumine leiab aset lainepikkusel ~1017,58 cm⁻¹ (Joonis 9). PO₄ neeldumise maksimum lainepikkusel ~571,6 cm⁻¹ ei ole eristatav. Primaarsete noodulite spektrites on B-tüüpi karbonaatioonile iseloomulik maksimum lainepikkustel ~1447,98 ja ~1416,37 cm⁻¹. Samuti võib täheldada kahte neeldumist ~2914,10 cm⁻¹ ja ~2844,79 cm⁻¹ juures, mis viitavad orgaanilisele ainele. OH-rühmale iseloomulikke neeldumisi ei tuvastatud.

Amorfse süsiniku rikaste primaarsete apatiidi noodulite IR spektrites esinevaid fosfaadi neeldumisi varjab väga tugev taustamüra. B-tüüpi karbonaatiooni neeldumised on aimatavad, kuid ei ole korrektselt mõõdetavad. Esinevad orgaanilisele ainele viitavad neeldumised lainearvudel ~2904,80 cm⁻¹ ja ~2841,67 cm⁻¹ ning aimatav on OH-rühma neeldumine ~3538,5 cm⁻¹ juures (Joonis 10).

Lisaks põhiliste funktsionaalsete rühmade tuvastamisele hinnati mõõdetud spektrites karbonaatiooni sisaldusi apatiidis varasemalt Featherstone *et al.* (1984) väljatöötatud ning Krajewski *et al.* (2004) poolt kasutatud, valemit karbonaat-hüdroksüülapatiidi karbonaadi sisalduse hindamiseks (Tabel 1).

Karbonaadi neeldumise intensiivsuste suhe IR spektris lainepikkusel ~1420 cm⁻¹ ja fosfaadi neeldumise intensiivsus lainepikkusel ~570 cm⁻¹ (E₁₄₂₀/E₅₇₀) on lineaarselt seotud karbonaadi sisaldusega karbonaat-hüdroksüülapatiidis:

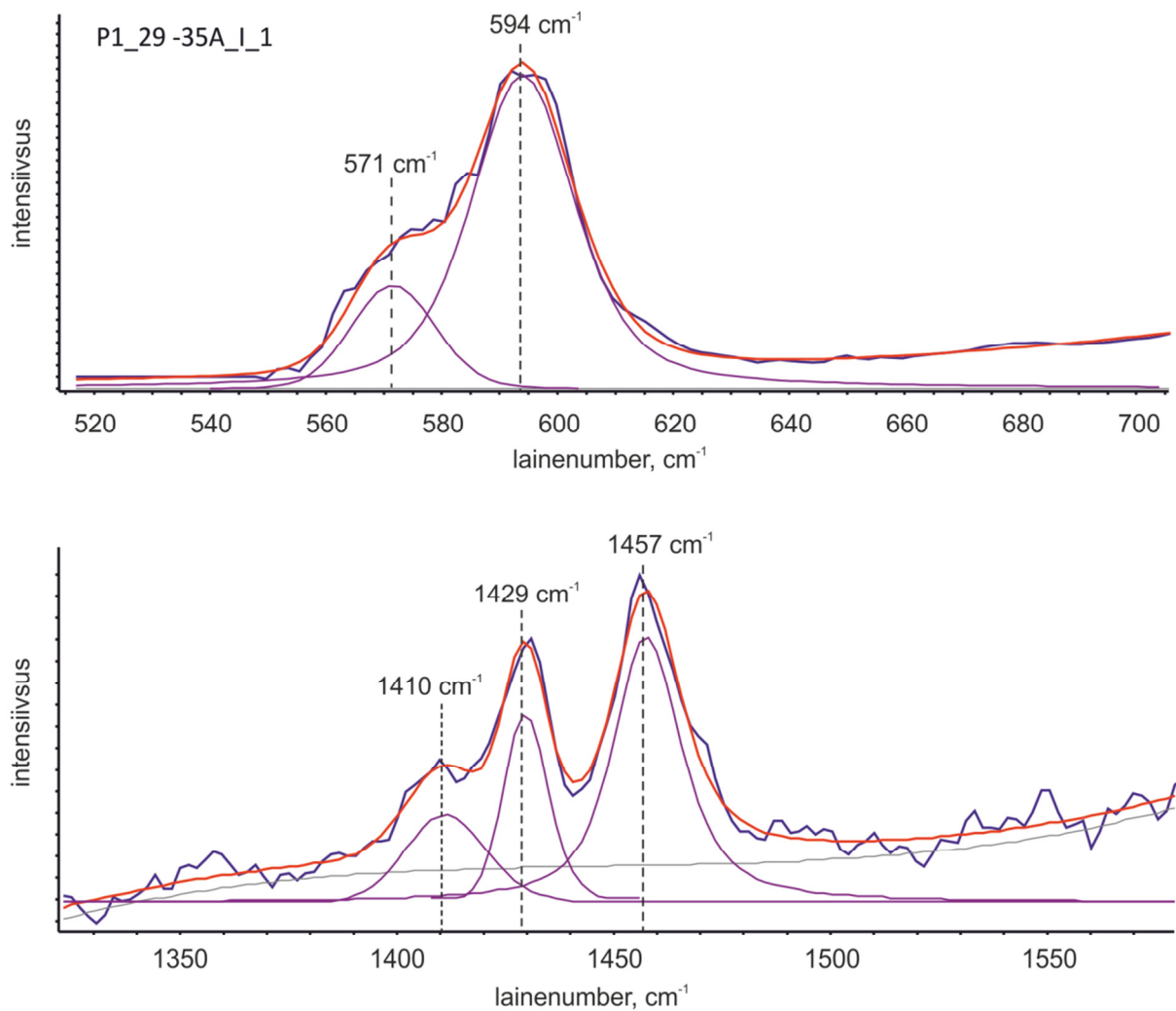
$$\% \text{ wt/wt karbonaat} = 17.1 * [E_{1420}/E_{570}]$$

Nende lainepikkustele vastavate neeldumismaksimumide integraalset intensiivust ja vastavat suhet oli võimalik määrata 6 spektril 21st (Joonis 4).

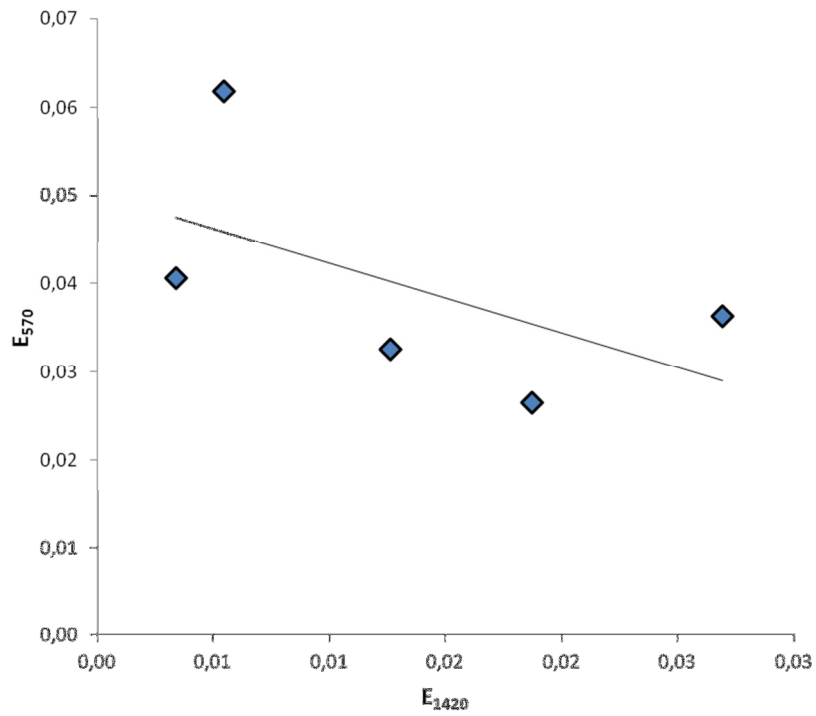
Tabel 1. Erinevat tüüpi apatiitide karbonaadi sisaldus.

Apatiidi tüüp	Analüüsi punkt	PO ₄ cm ⁻¹	CO ₃ cm ⁻¹	Suhteline intensiivsus E ₅₇₀	Suhteline intensiivsus E ₁₄₂₀	E ₁₄₂₀ /E ₅₇₀	%wt/wt karbonaat
Sekundaarne soon	P4_I_5	571	1425	0,062	0,005	0,09	1,51
Sekundaarne soon	P1_29-35A_I_1	571	1428	0,041	0,003	0,08	1,43
Hele noodul	P1_29-35A_I_7	568	1430	0,033	0,013	0,39	6,61
Hele noodul	P4_I_9	573	1424	0,036	0,027	0,74	12,64
Tume noodul	P1_29_35A_I_2	579	1424	0,027	0,019	0,71	12,07

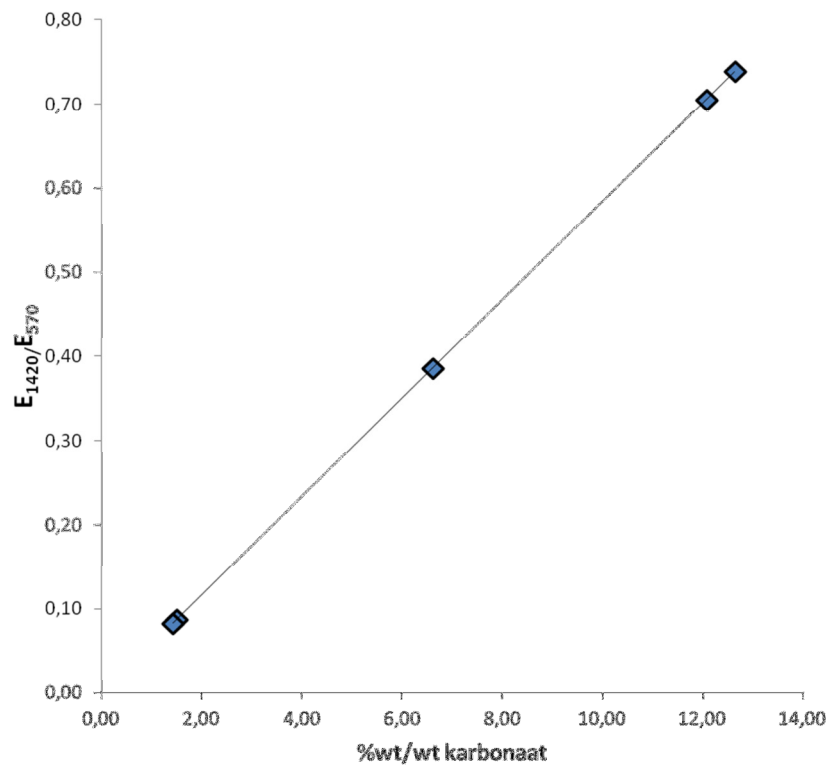
Karbonaatiooni sisaldus apatiidi kristallstruktuuris sõltub ioonasendumiste ulatusest. Karbonaatioon asendab nii hüdroksüül- kui ka fosfaatiooni, mis kajastub IR-spektrites vastavate funktsionaalsete rühmade neeldumiste intensiivsustes ning asendis. Karbonaatiooni sisalduse suurenedes kaovad hüdroksüülioonile iseloomulikud neeldumised lainepikkustel ~3538,9 cm⁻¹ ja ~630 cm⁻¹ ning fosfaatioonile iseloomulik neeldumine lainearvul ~570 cm⁻¹ (Joonis 5). Vähenevad PO₄-ioonile iseloomulike neeldumiste intensiivsused ning neeldumisspektri tipud muutuvad madalamaks ning laiemaks. Karbonaadi sisalduse suurenemine on linearselt seotud fosfaatiooni ning karbonaatiooni suhte kasvuga (Joonis 6). SEM pildidel väljendub CO₃²⁻-iooni sisalduse suurenemine apatiidi kristallide amorfse kasvus ning värvuse tumedamaks muutumises. Näiteks sekundaarse apatiidi kristallagregaadid on SEM pildil selgepiirilised ja valged (Joonis 7), kuid primaarsed apatiidi noodulid ebakorrapärased ning hele- kuni tumehallid (Joonis 8-10).



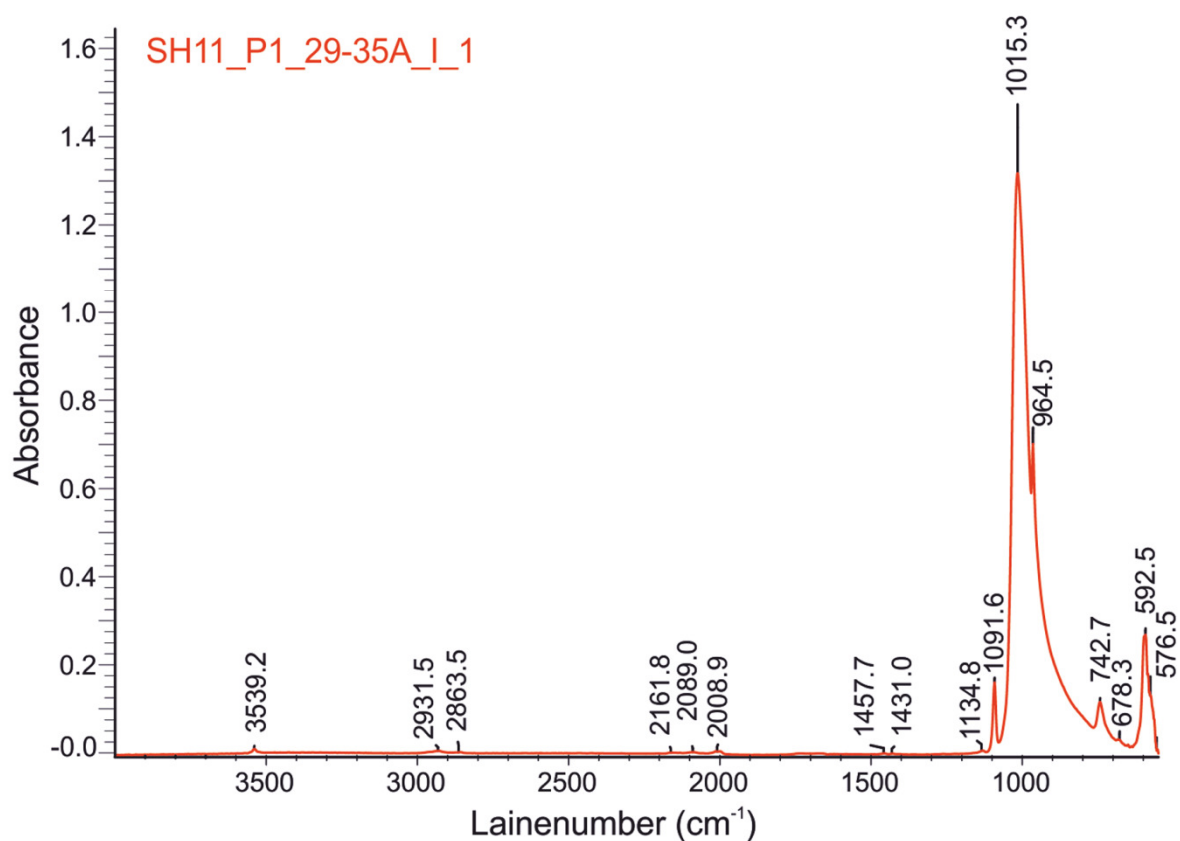
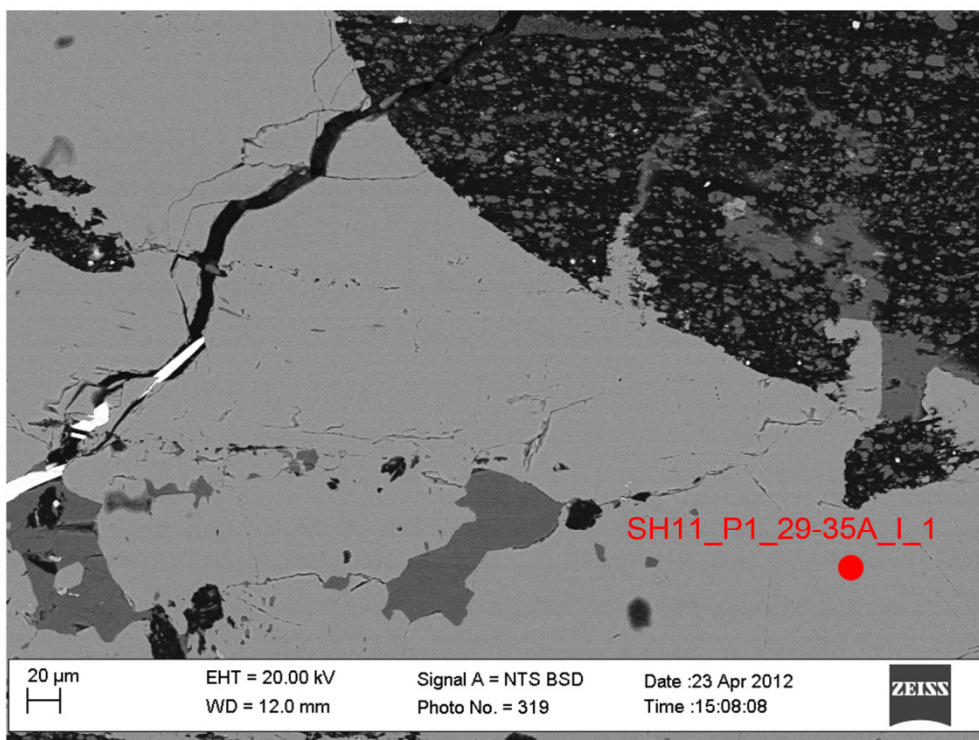
Joonis 4. Punkti SH11_P1_29-35A-II PO_4^{2-} -iooni neeldumiste maksimumide lähendamine lainenubritel 571 cm^{-1} ja 594 cm^{-1} (üleval) ning CO_3^{2-} -iooni neeldumiste maksimumide lähendamine lainenubritel 1410 cm^{-1} , 1429 cm^{-1} , 1457 cm^{-1} (all).



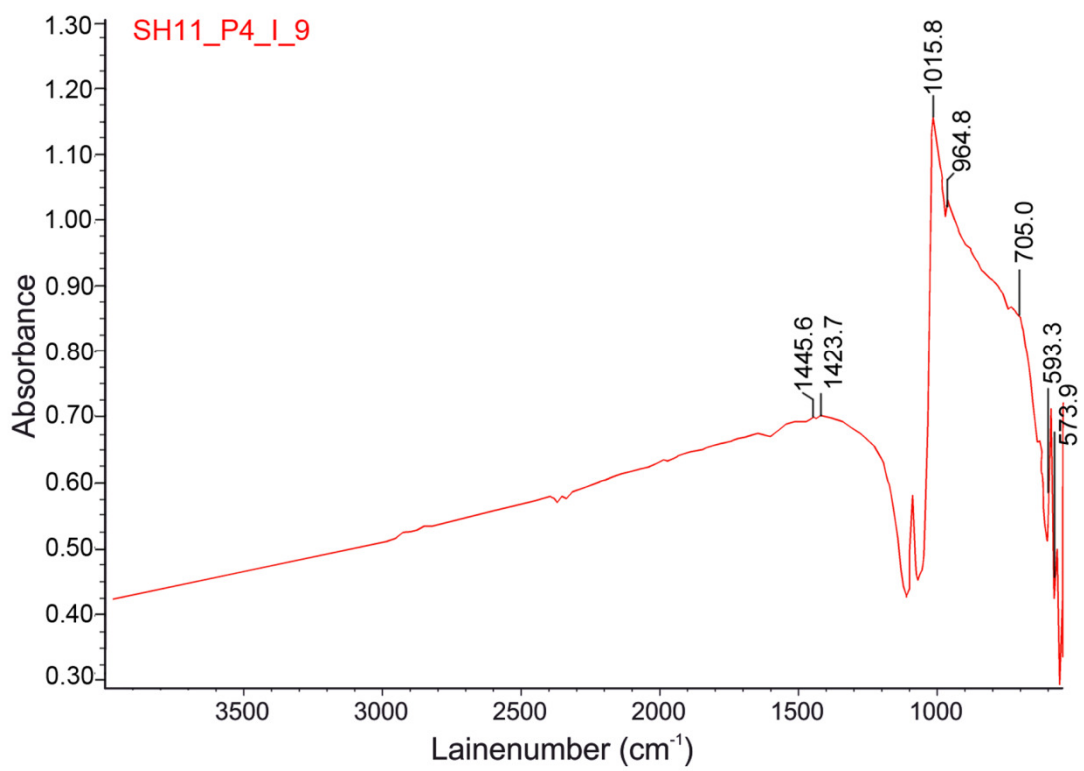
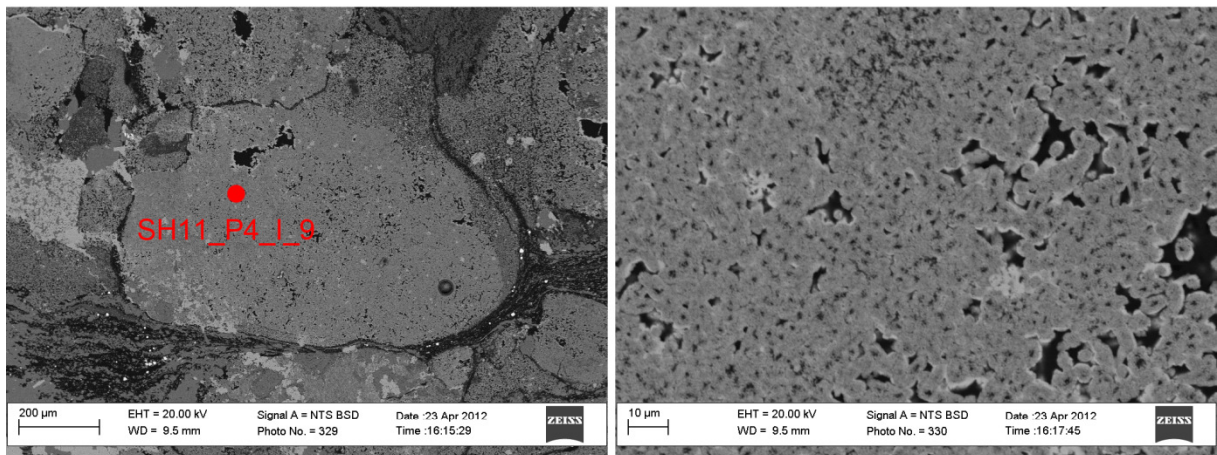
Joonis 5. PO_4^{2-} -iooni neeldumise lainearvul $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ ning CO_3^{2-} -iooni neeldumise lainearvul $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ suhe.



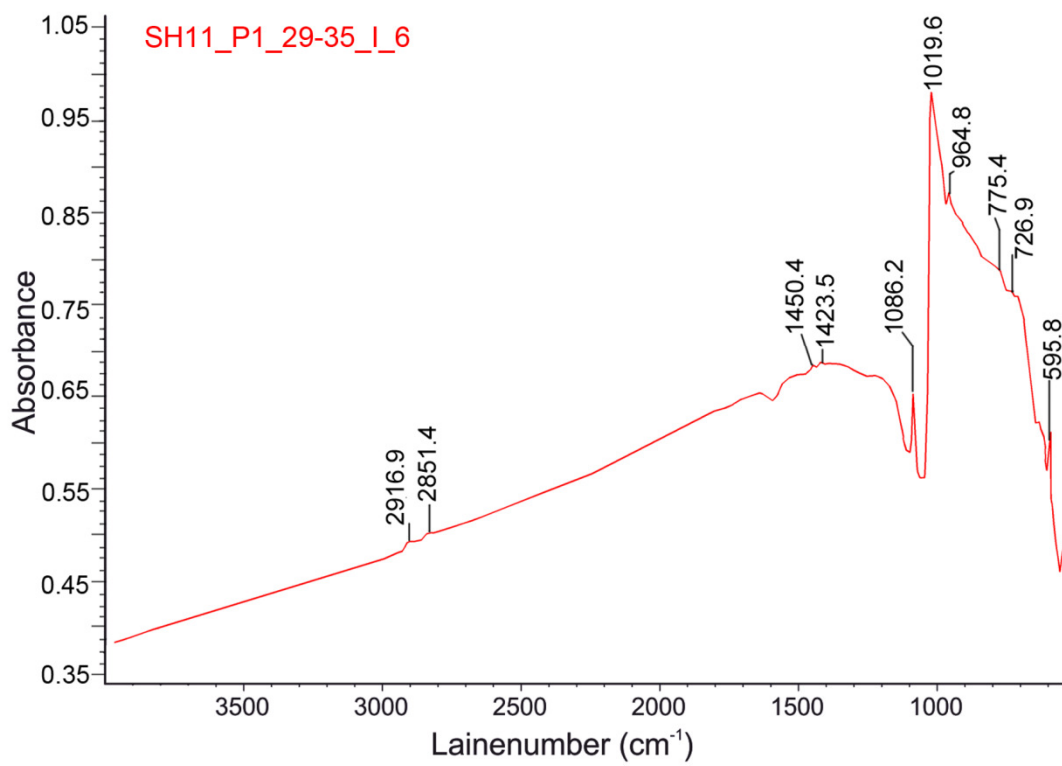
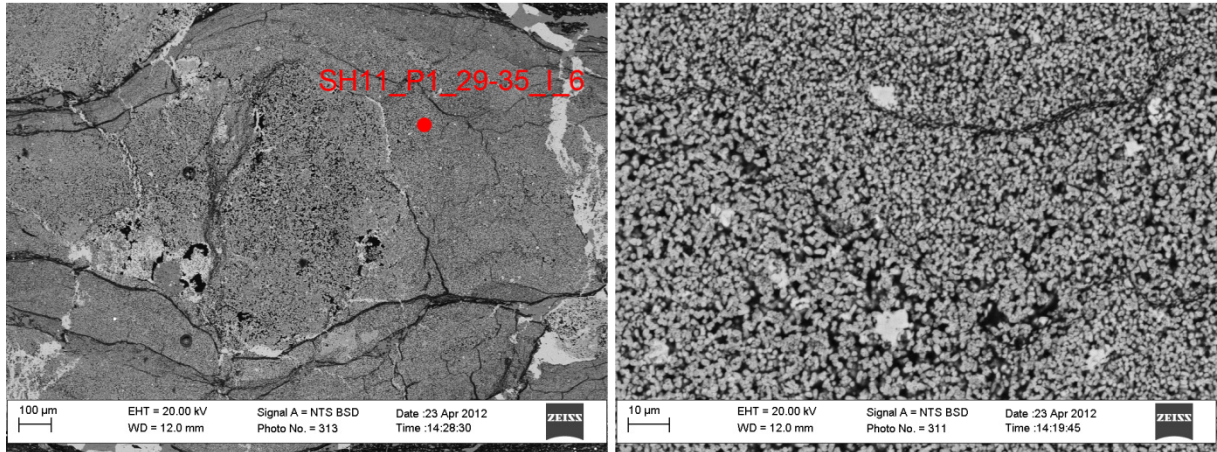
Joonis 6. PO_4^{2-} -iooni ning B-tüüpi CO_3^{2-} -iooni omavahelise suhte sõltuvus karbonaadi sisaldusest.



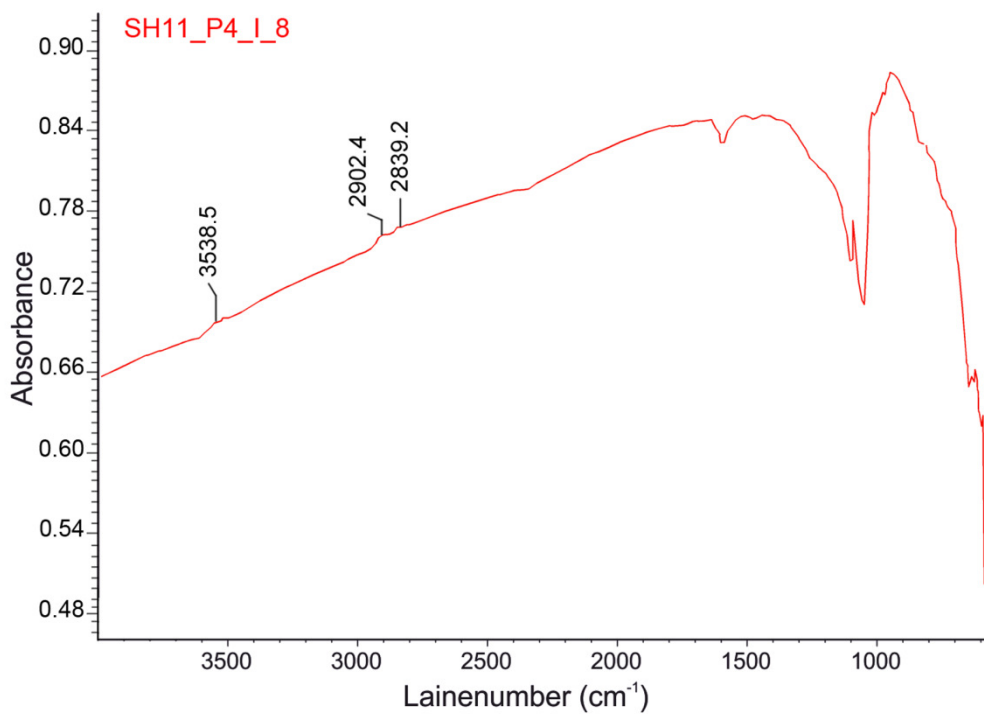
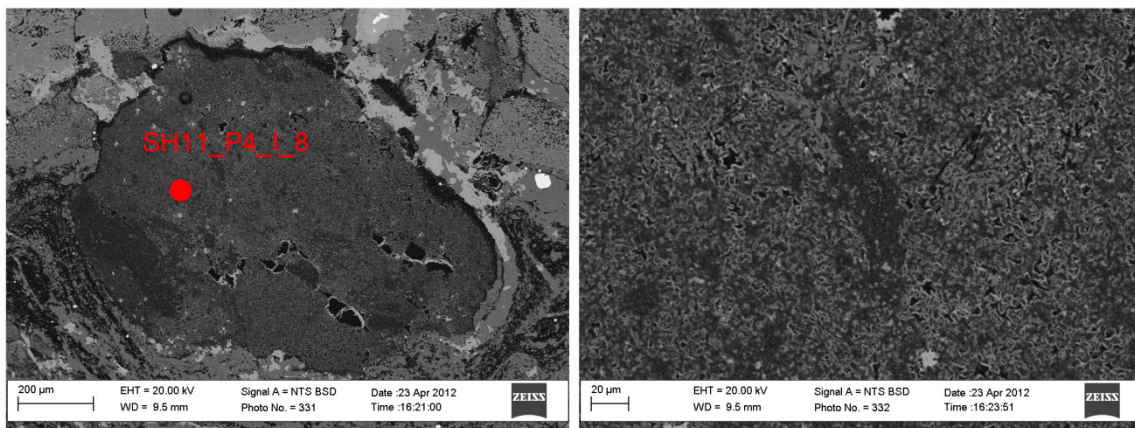
Joonis 7. Hüdrotermaalse apatiidi soone kristallagregaadi tagasihajunud elektronide (BSE – backscattered electron) SEM kujutis (üleväl) ja IR-spekter (all).



Joonis 8. SEM (BSE) kujutistel hele, kuid hajusa orgaanilise süsiniku lisandiga apatiidi noodul (üleval) ning IR-spekter (all).



Joonis 9. Tugeva IR taustamüraga tume apatiidi noodul (SEM BSE kujutis üleval) ning IR-spekter (all).



Joonis 10. Amorfse süsiniku rikka musta primaarse apatiidi nooduli SEM BSE kujutis (üleväl) ning IR-spekter (all).

7. Arutelu

Šhungiidis leiduva apatiitse materjali infrapunaspetskoopia spektrid ning skaneerivelektronmikroskoopia uuring näitab kristallisatsiooniasme ning keemilise koostise varieerumist erineva morfoloogiaga ja ümberkristalliseerumise astmega apatiitides.

Sekundaarsete apatiidi soonte kristallagregaatide keemilises koostises karbonaatrühm puudub või on madala kontsentratsiooniga, kuid primaarsetes apatiidi noodulites ning amorfse süsinikuga läbipõimunud mikrokristallilises apatiidis esineb karbonaatioon, mille sisaldused kõiguvad suures ulatuses.

Looduses enim levinud fosfaadid kuuluvad apatiitsete mineraalide rühma, mis võivad moodustuda nii tard- ja moondekivimite kristalliseerumisel, väljasettimisega settekivimites kui ka bioloogiliselt indutseeritud/kontrollitud protsessides. Magma- ja moondekivimites leiduv apatiit on koostiselt enamasti fluorapatiiti, kuid settekivimites karbonaatfluorapatiit (McClellan et al, 1969, *cit* Fleet, 2009).

Settekivimites esineb apatiit varieeruva CO_3^{2-} -iooni sisaldusega karbonaatfluorapatiidina (CFAp, frankoliit) või karbonaat-hüdroksüülapatiidina (CHAp) (McClellan, 1969, *cit* Fleet, 2009). Frankoliiti iseloomustab keemilise koostise suur muutlikkus, sest kristallstruktuur võimaldab erinevate komponentide asendumisi (McClellan ja Lehr, 1969, *cit* Baioumy et al, 2007). Muutused keemilises koostises näitavad diageneesi ulatust ning kristallisatsiooniastet (Jarvis et al, 1994, *cit* Baioumy et al, 2007). Autigeenselt settinud frankoliidi koostises võib olla kuni 8% karbonaatset komponenti (McArthur, 1978, *cit* Baioumy et al, 2007), mille allikaks peetakse lahustunud CO_2 -ga küllastunud poorivett (Hudson, 1977, *cit* Baioumy et al, 2007). Murenemise, metamorfismi või diageneesi protsessid põhjustavad frankoliidis karbonaatrühma vabanemist (McArthur, 1978; McLennan, 1980, *cit* Baioumy et al, 2007).

Mida kõrgem diageneesi aste, seda väiksem on karbonaadi sisaldus frankoliidis. Karbonaatse komponendi eraldumine põhjustab omakorda muutusi kristallstruktuuri korrapäras, sest karbonaadivaba fluorapatiit või hüdroksüülapatiit on stabiilsemad ning kõrgema kristallisatsiooniastmega faasid.

Tavaliselt on allotigeensed apatiidi terad (st moonde ja tardkivimite murenemisest setendisse sissekantud terad) madala karbonaatse lisandiga. Samas on võimalik, et diageneesi käigus võib allotigeense apatiidi kristallstruktuuri lisanduda karbonaatrühm, juhul kui settebasseinis toimub poorivee küllastumine CO_2 -ga orgaanilise materjali degradatsiooni tõttu. Algne

apatiitne materjal võib sellise protsessi käigus kristalliseeruda frankoliidiks (Baioumy *et al*, 2007).

Ligikaudu 90% karbonaatsest komponendist asendab apatiidis fosfaatset komponenti ehk eelistatult toimub B-tüüpi karbonaatiooni asendumine (Elliott *et al*, 1985, *cit* Kohn *et al*, 1999). Karbonaatrühma lisandumine kristallstruktuuri rikub selle korrapära ning muudab apatiidi amorfse faasi stabiilsemaks (Krajewski *et al*, 2004). Asendumine fosfaadi positsiooni on diageneetilisele muutusele vastupidav, mille tõttu karbonaatrühm selles positsioonis tõenäoliselt säilib. Ülejäänud 10% karbonaatsest komponendist hõivab OH-rühma positsiooni ehk toimub A-tüüpi karbonaatiooni asendumine. OH-rühma positsioonis paiknev CO_3^{2-} -ioon allub kergemini ioonvahetusele või moondele kui B-tüüpi karbonaatioon (Kohn *et al*, 1999). Diageneesi käigus eraldub apatiidi kristallstruktuurist fluoriga asendumise tõttu OH-rühm. Sama juhtub A-tüüpi CO_3^{2-} -ioonga ning väheneb summaarne karbonaadi sisaldus apatiidis (Kohn *et al*, 1999).

Apatiidi ümberkristalliseerumist ning keemilist koostist võivad mõjutada hüdrotermaalsed fluidid. Sellised kuumad fluidid võivad põhjustada algse tahke faasi lahustumist, mis reageerib seejärel fluidilahusega. Tekkinud lahus üleküllastub ning moodustuvad uue faasi kristallisatsioonitsentrid ja algab termodünaamiliselt stabiilsema tahke faasi kristalliseerumine. Tekkinud faasi kristallstruktuur erineb algse faasi omast, olles enamasti korrapärasem (Putins, 2009, *cit* Kasioptas, 2011). Üksikkristalli hüdrotermaalsel ümberkristalliseerumisel on täheldatud, et tekkinud polükristalliline materjal omandab algse kristalli kuju (Eysel *et al*, 1975, *cit* Kasioptas, 2011). Fosfaatsete osakeste lahustumine hüdrotermaalsete fluidide poolt põhjustab varasema staadiumi ebapuhata faasi osalist lahustumist ning puhta, saastumata apatiidi settimist purdosakeste ümber, moodustades purdosakesi ja algset kivimit lõikavate soonte süsteeme. Sellisel ümberkristalliseerumisel võib frankoliidi struktuuri lisanduda fluidist omistatud OH-rühm ning tekib karbonaathüdroksüülapatiit. Kivimit läbistavad fluidid võivad lisaks OH-rühmale edasi kanda ka teisi fosfaati seotud komponente nagu REE-sid (Lepland *et al*, 2012).

Magmakivimites esineb apatiit tüüpiliselt fluorapatiidina ning moondekivimites kloorapatiidina (O'Reilly *et al*, 2000, *cit* Douce, 2011). Magmalised apatiidid on üldiselt heterogeensed ning moodustavad hüdroksüül- ja fluorapatiidi tahkeid lahuseid väga vähese Cl lisandiga. Selliste apatiitide kristallstruktuuris võivad esineda vähesel määral ka teised halogeenid nagu C, S, Br ja I. Erandlikult võib magmalistes intrusioonides leiduda Cl-apatiiti,

kuid selline esinemisvorm on haruldane (Boudreau *et al*, 1989; Willmore *et al*, 2000, *cit* Douce, 2011). Metasomaatiliste apatiitide koostis varieerub seevastu rohkem kui magmalistes. Metasomaatilised apatiidid on suhteliselt rikastunud lenduvate elementidega ning sisaldavad erinevates kontsentratsioonides kloori (Douce, 2011).

Zaoneega kihistu orgaanikarikates setendites leiduva apatiidi koostise varieerumine viitab erineva diagenetilis-moondelise ümberkristalliseerumisastmega apatiidi esinemisele. Sekundaarse apatiidi soonte kristallagregaatide spektrites ilmnevad selged OH-rühma neeldumised ning väga vähesel määral esineb kristallstruktuuris ka CO_3^{2-} -rühma, kusjuures näitab neeldumis-spektri maksimumi $\sim 1426 \text{ cm}^{-1}$ muutumine, et toimub CO_3^{2-} -iooni asendumine PO_4^{2-} -iooni positsioonis, mis on iseloomulik B-tüüpi asendumisele.

Kuna karbonaadi sisaldused jäävad $\sim 1,5 \text{ wt}\%$ piiresse (Tabel 1), siis ei ole karbonaatrühma üsna madal sisaldus rikkunud sekundaarse apatiidi korrapärasest kristallstruktuuri, mida näitavad IR-spektri intensiivsed fosfaatrühma neeldumised ning baasjoone moonutuse puudumine (Joonis 7). Seda järeldust toetavad ka skaneerivelektronmikroskoopia (SEM) uuringud, kus tagasihajunud elektronide (BSE) kujutistel ilmneb samuti sekundaarsete apatiidi kristallagregaatide puhas koostis. IR-spektroskoopia tulemuste alusel võib interpreteerida sekundaarset soonelist apatiiti kui hüdrotërmaalselt ümberkristalliseerunud karbonaat-hüdrosüülapatiidi erimit.

Primaarsete apatiidi noodulite registreeritud IR neeldumisspektrite interpreteerimist raskendab tugev baasjoone moonutus, mis tuleneb šungiidi maatriksis esineva amorfse süsiniku juuresolekust (Joonis 8-10). Spektrites esinevad siiski mõningad tunnused mille alusel saab neid eristada. Üldjoontes jagunevad uuritud apatiidid vastavalt amorfse süsiniku sisaldusele kolmeks: hajusa orgaanilise süsinikulisandiga SEM kujutistel puhtamad noodulid, tumedad apatiidi kogumikud ning amorfse süsinikuga läbipõimunud mikrokristallilised apatiidi noodulid.

Kõikides spektrites esinevad B-tüüpi karbonaatioonile iseloomulikud neeldumised lainearvudel $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ ja $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$, millest võib järeldada, et CO_3^{2-} -ioon asendab eelistatult PO_4^{2-} -iooni. Samuti on märgata OH-rühmale iseloomulike neeldumiste puudumist suurematel lainepikkustel ($3500\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$) ning ilmselt A-tüüpi karbonaatiooni lisandumist kristallstruktuuri. Karbonaatiooni sisaldust sai arvutada vaid kolmes primaarse apatiidi noodulis, sest tugev taustamüra varjas arvutusteks oluliste B-tüüpi karbonaatioonide neeldumisi lainepikkusel $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ (Tabel 1). Vaatamata sellele võib eeldada, et nende

noodulite karbonaadi sisaldus iseloomustab ka teiste sarnase spektri ning SEM kujutisega noodulite koostist. Fosfaatiooni ning karbonaatiooni suhe näitab, et SEM kujutistel heledamates noodulites jäävad karbonaadi sisaldused 6-12 wt% piiresse. Seevastu SEM pildil tumeda amorfse süsinikuga läbipõimunud mikrokristallilise apatiidi karbonaadi sisaldus ületab 12 wt%. Suuremat karbonaadi sisaldust ilmestab ka IR neeldumisspektri tippude kuju. Fosfaatioonile iseloomulikkude tippude intensiivsus väheneb karbonaadi sisalduse kasvuga (Joonis 5), mis viitab madalamale kristallisatsioonistmele, olles varasemate uuringutega kooskõlas .

Šungiidis esinevad apatiidi noodulid on tõenäoliselt, vastavalt IR neeldumisspektrile ning SEM kujutistele, settelise päritoluga karbonaatfluorapatiidid, mis on erineva diagenetilis-moondelise astmega.

Kõige algsemat apatiiti esindavad tumedad, amorfse süsinikurikkad moodustised, mis on tekkinud autigeenselt orgaanilise materjali rikkas maatriksis. Tumedaid apatiidi nooduleid ümbritsev heledam apatiit ja osa heledamatest noodulitest on diageeetiliselt rohkem muutunud ning väiksema kristallstruktuurse karbonaatse komponendiga ning nende kristallstruktuur on võrreldes tumedate noodulitega korrapärasem. Infrapunaspetskoopiliselt saab seega eristada šungiitides leiduvaid diageneesile rohkem või vähem allunud primaarse apatiidi esinemisvorme, kuid vajalik on FTIR meetodi kõrvutamise teiste meetoditega nagu skaneerivelektronmikroskoopia.

FTIR annab olulisi andmeid apatiidi kristallstruktuuris toimunud asendumiste kohta, kuid amorfse materjali mõjutustega spektrite interpreteerimine on keeruline ning tulemuste täpsusesse tuleks suhtuda kriitiliselt.

8. Kokkuvõte

Käesoleva bakalaaurusetöö eesmärgiks oli tutvuda infrapunaspektroskoopia meetodi ning selle rakendamise võimalustega. Töö raames uuriti erineva ümberkristalliseerumisastmega apatiitset materjali Zaoneega kihistu (Karjala) ligikaudu 2 miljardi aasta vanustes orgaanikarikastes setendites.

Tööst järeldub, et infrapunaspektroskoopia meetodi kasutamine ning saadud tulemuste kõrvutamine skaneerivelektronmikroskoopia kujutistega, võimaldab määrata apatiidi kristallstruktuuris toimunud ioonvahetusi ning ümberkristallisatsiooniastet. Uuritud proovides saab tulemustest lähtuvalt eristada sekundaarset hüdrotermaalse päritoluga karbonaat-hüdroksüülapatiiti ning settelist erineva diagenetilise-moondelise astmega primaarset karbonaatfluorapatiiti ehk frankoliiti.

Infrapunaspektroskoopia sobib hästi mineraali kristallstruktuuris toimunud ioonasenduste tuvastamiseks, kuid selle kasutamine orgaanikarikka setendi puhul on keeruline. Orgaanikarikas materjal raskendab infrapunaspektrite interpreteerimist ning oluline on tulemuste kõrvutamine mingi muu uurimismeetodiga.

Tänuõnad

Sooviksin avaldada suurt tänu oma juhendajale Lauri Joosule ning Lauri eemalviibimise ajal teda asendanud Kalle Kirsimäele, kes aitasid seda tööd koostada, korrigeerida ning spektreid interpreteerida.

Kasutatud kirjandus

1. Antonakosa, A., Liarokapisa, E., Leventouri, T., 2007, *Biomaterials* 28: 3043–3054.
2. Baioumy, H. M., Tada, R., Gharaie, M. H. M., 2007, Geochemistry of Late Cretaceous phosphorites in Egypt: Implication for their genesis and diagenesis, *Journal of African Earth Sciences* 49: 12–28.
3. Boudreau, A. E., McCallum, I. S., 1989, Investigation of the Stillwater Complex: Part V. Apatites as indicators of evolving fluid compositions, *Contrib. Mineral. Petrol.* 102: 138–153.
4. Buseck, P. R., Valley, J. W., Zaidenberg, A. Z., 1997, Shungites: The C-rich rocks of Karelia, Russia, *The Canadian Mineralogist*, Vol. 35: 1363-1378.
5. Douce, A. E. P., Roden, M. F., Chaumba, J., Fleisher, C., Yagodinski, G., 2011, Compositional variability of terrestrial mantle apatites, thermodynamic modeling of apatite volatile contents, and the halogen and water budgets of planetary mantles, *Chemical Geology* 288: 14–31.
6. Elliott J. C., Holcomb D. W., Young R. A., 1985, Infrared determination of the degree of substitution of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel. *Calcif. Tissue Int.* 37: 372–375.
7. Eysel, W., Roy, D. M., 1975, Topotactic reaction of aragonite to hydroxyapatite, *Z. Kristallogr.* 141: 11–24.
8. Featherstone, J. D. B., Pearson, S., LeGeros, R. Z., 1984, An infrared method for quantification of carbonated apatites, *Caries Research.* 18: 63-66.
9. Filippov, M. M., 1994, The Organic Matter of Karelian Shungite Rocks (Genesis, Evolution and the Methods of Study), *Petrozavodsk, Russia, in Russian.*: 57– 78.
10. Fleet, M. E., 2009, Infrared spectra of carbonate apatites: ν_2 -Region bands, *Biomaterials* 30: 1473–1481.
11. Galdobina, L. P., 1987, *Lyudikovian horizon*, In: Sokolov, V. A. (Ed.), The Geology of Karelia, Nauka, Leningrad, Russia, In Russian: 59-67.
12. Hudson, D. J., 1977, Stable isotope and limestone lithification, *J. Geol. Soc.*, London 133: 637–660.
13. Jarvis, I., Burnett, W. C., Nathan, Y., Almbaydin, F. S. M., Attia, A. K. M., Castro, L. N., Flicoteaux, R., Hilmy, M. E., Husain, V., Qutawnah, A. A., Serjani, A., Zanin, Y. N., 1994, Phosphorite geochemistry- state-of-the-art and environmental concerns, *Ecolgae Geologicae Helvetiae* 87: 643-700.

14. Kasiotas, A., Geisler, T., Perdikouri, C., Trepmann, C., Gussone, N., Putnis, A., 2011, Polycrystalline apatite synthesized by hydrothermal replacement of calcium carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 3486–3500.
15. Kohn, M. J., Schoeninger, M. J., Barker, W. W., 1999, Altered states: Effects of diagenesis on fossil tooth chemistry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, No. 18: 2737–2747.
16. Kovalevski, V. V., Rozhkova, N. N., Zaidenberg, A. Z., Yermolin, A. N., 1994, Fullerene-like structures in shungite and their physical properties, *Molecular Mathematics* 4: 77–80.
17. Krajewski, A., Mazzocchia, M., Buldina, P. L., Ravagliolia, A., Tintib, A., Taddeib, P., Fagnanob, B., 2004, Synthesis of carbonated hydroxyapatites: efficiency of the substitution and critical evaluation of analytical methods, *Journal of Molecular Structure* 744–747: 221–228.
18. Krajewski, K. P., Vancappellen, P., Trichet, J., Kuhn, O., Lucas, J., Martinalgarra, A., Prevot, L., Tewari, V. C., Gaspar, L., Knight, R. I., Lamboy, M., 1994, Biological processes and apatite formation in sedimentary environments, *Eclogae Geologicae Helveticae* 87: 701–745.
19. Larkin, P. J., 2011, IR and Raman spectroscopy: principles and Spectral interpretation, Elsevier, Suurbritannia, 228.
20. Lepland, A., Melezhik, V. A., Papineau, D., Romashkin, A. E., Joosu, L., 2012, The Earliest Phosphorites: Radical Change in the Phosphorus Cycle during the Palaeoproterozoic, Rmt: Melezhik, V.A.; Prave, A.R.; Fallick, A.E.; Kump, L.R.; Strauss, H.; Lepland, A.; Hanski, E.J. (Eds.) Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Vol 1: The Palaeoproterozoic of Fennoscandia as Context for the Fennoscandian Arctic Russia - Drilling Earth Project. Frontiers in Earth Sciences. Springer, (in press) ISBN 978-3-642-29681-9.
21. Mason, H. E., McCubbin, F. M., Smirnov, A., Phillips, B. I., 2009, Solid-state NMR and IR spectroscopic investigation of the role of structural water and F in carbonate-rich fluorapatite, *American Mineralogist*, Vol 94: 507–516.
22. McArthur, J. M., 1978, Systematic variations in the contents of Na, Sr, CO₃, and SO₄ in marine carbonate-fluorapatite and their relation to weathering, *Chem. Geol.* 21: 89–112.
23. McClellan, G. H., Lehr, J. R., 1969, Crystal chemical investigation of natural apatite, *Am. Mineral* 54: 1374–1391.

24. McLennan, S. M., 1980, Geochemistry of Archean shale from the Pilbara Supergroup, western Australia, *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 1211–1222.
25. Melezhik, V. A., Fallick, A. E., Filippov, M. M., Larsen, O., 1999, Karelian Shungitean Indication of 2000 Ma year- old Metamorphosed Oil-Shale and Generation of Petroleum: Geology, Lithology, and Geochemistry, *Earth-Science Reviews* 47: 1–40.
26. Melezhik, V. A., Fallick, A. E., Filippov, M. M., Lepland, A., Rychanchik, D. V., Deines, J. V., Medvedev, P. V., Romashkin, A. E., Strauss, H., 2009, Petroleum surface oil seeps from Paleoproterozoic petrified giant oilfield, *Terra Nova* 21: 119-126.
27. Melezhik, V. A., Filippov, M. M., Romashkin, A. E., 2004, A giant Palaeoproterozoic deposit of shungite in NW Russia: genesis and practical applications, *Ore Geology Reviews* 24: 135–154.
28. Nelson, D. G. A., Featherstone, J. D. B., 1982, Preparation, analysis, and characterization of carbonated apatites, *Calcif Tissue Int* 34: S69–81.
29. O'Reilly, S. Y., Griffin, W. L., 2000. Apatite in the mantle: implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle. *Lithos* 53: 217–232.
30. Puchtel, I. S., Arndt, N. T., Hofmann, A. W., Haase, K. M., Kröner, A., Kulikov, V. S., Garbe-Schönberg, Nemchin, A. A., 1998, Petrology of mafic lavas within the Onega plateau, central Karelia: Evidence for the 2.0 Ga plume-related continental crustal growth in the Baltic Shield, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 130: 134–153.
31. Puchtel, I. S., Hofmann, A. W., 1999, Precise Re-Os mineral isochron and Pb-Nd-Os isotope systematics of a mafic-ultramafic sill in the 2.0 Ga Onega plateau (Baltic Shield), *Earth and Planetary Science Letters* 170: 447-461.
32. Putnis, A., 2009, Mineral replacement reactions, *Rev. Mineral Geochem* 70: 87–124.
33. Sokolov, V. A., Dukkiyev, E. F., 1984, Shungites - New Carbonaceous Materials, Karelia, *Petrozavodsk, Russia in Russian*.
34. Stuart, B. H., 2004, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Ltd, Suurbritannia, 224.
35. Sudovikov, N. G., 1937, Geological sketch of the Zaonezhye Peninsula. The Northern Excursion, XVII International Geological Congress, „Lengorlit“ #2648, Leningrad, Russia: 46-57.

36. Suetsugu, Y., Shimoya, I., Tanaka, J., 1998, Configuration of carbonate ions in apatite structure determined by polarized infrared spectroscopy, *J Am Ceram Soc* 81:746–8.
37. Veiderma, M., Tõnusaadu, K., Knubovets, R., Peld, M., 2004, Impact of anionic substitutions on apatite structure and properties, *Journal of Organometallic Chemistry* 690: 2638–2643.
38. Willmore, C. C., Boudreau, A. E., Kruger, F. J., 2000, The halogen geochemistry of the Bushveldt Complex, Republic of South Africa: implications for chalcophile element distribution in the Lower and Critical Zones, *J. Petrol.* 41: 1517–1539.

The application of infrared spectroscopy for the characterization of the Zaonega formation fosforites

Kärt Üpraus

Summary

The purpose of the present bachelor thesis was to examine the method of infrared spectroscopy and its applications. During this work apatites with different grade of recrystallisation from the approximately 2.0 Ga Zaonega formation (Karelia) organicrich sediments were studied.

The present study shows, that the usage of infrared spectroscopy and the comparison with the images of the scanning electron microscope, enables the determination of ionic substitutions within the apatite crystal structure and the grade of recrystallization . Based on the results it can be distinguished secondary hydrothermal carbonate-hydroxyapatites and primary sedimentary carbonate-fluorapatites (francolites) with different level of diagenetic-metamorphic influence.

Infrared spectroscopy is well suited for the determination of ionic substitutions within the crystal structure, but its usage for organic rich sediments is complicated. Organic matter makes the interpretation of the spectra more difficult and it is important to analyze the samples with different analytical methods.