

УДК 549.08.53/54

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ ОКЕАНА

© 2004 г. Е. Г. Ожогина, В. Т. Дубинчук, В. И. Кузьмин, А. А. Рогожин

*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского МПР РФ
г. Москва, пер. Старомонетный, 31; факс (095) 951-50-43, e-mail: atcvims@aha.ru*

Сложность минерального состава железомарганцевых конкреций Мирового океана и высокая дисперсность минералов, слагающих эти образования, требуют специального подхода к методике исследования их минерального состава. Непосредственно минералогическое изучение ЖМК имеет ряд особенностей, характерных только для этого вида сырья. Полиминеральный состав и сложный структурно-текстурный рисунок конкреций практически не позволяют диагностировать все минеральные фазы, а тем более оценить их количество, применяя отдельные методы. Поэтому для получения полной и достоверной информации о минеральном составе и структурно-текстурных признаках железомарганцевых образований необходимо применять комплекс современных минералого-аналитических методов, в который входят высокоразрешающая оптическая и электронная микроскопия, рентгенография, инфракрасная спектроскопия, Мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС), термический и элементный (химический) анализы. При необходимости этот комплекс может дополняться и другими методами, прежде всего, микронзондовым (рентгеноспектральным) анализом и магнитометрией.

Исследования Мирового океана, получившие особый размах во второй половине прошлого века, привели к открытию принципиально новых по генезису и огромных по потенциальным запасам месторождений рудных железомарганцевых образований, обогащенных никелем, кобальтом, медью и рядом других ценных металлов, а также сульфидных руд. Ресурсы железомарганцевых образований Мирового океана оцениваются в 109 млрд. тонн, из них 80 млрд. тонн сосредоточено на дне Тихого океана, что составляет 74% от их общего количества (Задорной и др., 1997).

В настоящее время в связи с необходимостью расширения и укрепления минерально-сырьевой базы Российской Федерации вновь стало уделяться внимание проблеме изучения и освоения Мирового океана. В условиях рыночных отношений организация геологоразведочных работ в России в значительной мере изменилась. Это относится и к океаническим рудам. Поэтому возникла необходимость при минимальных затратах получать полную и достоверную информацию о сырьевом объекте для повышения его инвестиционной привлекательности. Подобную информацию могут существенно дополнить минералогические исследования, которые позволяют с большой долей достоверности определить качественные показатели океанических руд и прогнозировать их поведение в технологических процессах, оценить возможные экологические последствия про-

мышленного освоения подводных месторождений, проводить подсчет запасов и т.д.

По утилитарной значимости полезных компонентов, условиям залегания и технологии переработки среди океанических железомарганцевых образований выделено четыре природных типа, три из которых являются марганцевыми с содержанием марганца от 13,1% до 46,9%. Количественно преобладают кобальт-марганцевые, на долю которых приходится 46%, и никель- медь- марганец- кобальтовые (36%) образования (Задорнов и др., 1997).

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского (ВИМС) на протяжении многих лет занимается изучением железомарганцевых океанических руд. В 80-х годах прошлого века проводились детальные исследования вещественного состава железомарганцевых конкреций Тихого океана (юго-восточная котловина и зона разломов Кларион-Клиппертон) и микроконкреций Индийского океана на пробах, любезно предоставленных Г.Н.Батуриным (Институт океанологии РАН), О.М.Заковыриным (Иркутский государственный университет), С.А.Астафуровой (Одесский государственный университет), П.Ф.Андрущенко (ИГЕМ РАН). Минералогическое изучение железомарганцевых конкреций (ЖМК) Тихого и Атлантического океанов проводилось также при создании стандартных образцов состава (СОС) конкреций (В.И. Кузь-

мин, Е.Г. Ожогина, В.Т. Дубинчук, Л.С. Солнцева, В.В. Коровушкин, К.С. Ершова и др.). В последние годы в институте проводятся работы по изучению не только основных характеристик вещественного состава железомарганцевых океанических руд, но и детальные исследования по выявлению тонких особенностей их состава и строения. Материалом для этих работ служат железомарганцевые корки и конкреции Тихого океана, предоставленные Институтом океанологии им. Н.П. Ширшова РАН.

Определение минерального состава железомарганцевых образований и свойств отдельных минералов, слагающих эти образования (что может иметь принципиальное значение при технологической оценке сырья), представляет собой методическую задачу повышенной сложности. Это обусловлено высокой дисперсностью минеральных фаз, наличием среди них значительного количества структурно неупорядоченных и рентгеноаморфных минералов, минералов-эфемеров, устойчивых лишь в узком диапазоне термодинамических условий, соответствующих обстановке дна океана, и преобразующихся в иные фазы на поверхности, а тем более под воздействием тех или иных аппаратурных факторов в процессе их изучения. Помимо этого, высокая поверхностная активность дисперсных минеральных систем обуславливает широкое развитие в них процессов сорбции, что не всегда позволяет установить связь элементов с определенными минеральными фазами. Именно этим обусловлены специфические особенности подхода к методике изучения минерального состава этого вида сырья (Железо-марганцевые конкреции..., 1986).

Первая попытка определить минеральный состав океанских железомарганцевых конкреций была предпринята в 1891 году Мерреем и Ренаром, которые, располагая весьма ограниченными возможностями в исследовании дисперсных фаз, пришли к выводу, что конкреции сложены преимущественно аморфными массами гидрогетита и псиломелана (Страхов и др., 1968).

Лишь с появлением инструментальных методов диагностики дисперсных минеральных фаз, в первую очередь, рентгенографии и электронной микроскопии, началось систематическое изучение минерального состава железомарганцевых конкреций. Однако чрезвычайная сложность минерального состава этих образований и высокая дисперсность большинства слагающих их минералов практически вплоть до настоящего времени обуславливают неоднозначность интерпретации данных минералогических исследований.

Начиная с 70-х годов прошлого века, исследователи железомарганцевых образований Мирового океана широко используют комплекс минералогическо-аналитических методов, в который обычно входят минералогичес-

кие и минераграфические исследования, рентгенографический анализ, методы электронной микроскопии с микродифракцией и локального электродондового анализа, инфракрасная спектроскопия, термография, а также элементный анализ (Батурин, Дубинчук, 1989)

Непосредственно минералогическое изучение имеет ряд особенностей, типичных только для этого вида сырья. Полимнеральный состав и сложный структурно-текстурный рисунок конкреций практически не позволяют диагностировать все минеральные фазы, а тем более оценить их количество, применяя отдельные методы. Это связано с невозможностью количественного сопоставления окристаллизованных и рентгеноаморфных оксидов и гидроксидов марганца в валовых пробах на основе используемых диагностических методов. Локальные же методы исследования (например, электронная микроскопия с микродифракцией), часто позволяющие уловить даже рентгеноаморфные фазы, не дают представления о количественных соотношениях минералов во всем объеме пробы, позволяя наблюдать лишь отдельные участки руды. Поэтому изучение вещественного состава железомарганцевых образований должно проводиться на статистически представительном материале исключительно комплексом современных минералого-аналитических методов, в который входят высокоразрешающая оптическая и электронная микроскопия, рентгенография, инфракрасная спектроскопия, Мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС), термический и элементный (химический) анализы. При необходимости могут привлекаться и другие методы, прежде всего, микродондовый (рентгеноспектральный) анализ и магнитометрия.

Необходимо отметить, что в силу различных причин, связанных как с разрешающей способностью методов, так и с особенностями состава, строения и физических свойств конкреций, не все из указанных методов анализа оказываются пригодными для диагностики и исследования различных характеристик минералов, слагающих эти образования. Например, если в железомарганцевых образованиях преобладает высокодисперсный вернадит, затруднена диагностика рентгенографическим методом ассоциирующего с ним тонкодисперсного асболана. При значительном содержании рентгеноаморфных фаз резко снижается порог обнаружения присутствующих плохо или недостаточно хорошо окристаллизованных минеральных фаз. В некоторых случаях однозначная рентгенографическая диагностика структурно близких минералов, содержание которых в пробах невелико, невозможна из-за сходства их рентгеновских дифракционных спектров. В то же время метод рентгенографического фазового анализа является единственным, который позволяет

количественно оценить содержание породообразующих и хорошо окристаллизованных рудных минералов в тонкодисперсных образованиях. Для успешной рентгенографической диагностики оксидов и гидроксидов марганца важна пробоподготовка, которая, прежде всего, должна исключить перетирание пробы, так как указанные минералы легко разрушаются и меняют свою структуру при истирании.

Многие минералы, присутствующие в незначительном количестве (1-3%), не могут быть обнаружены в исходных пробах ни рентгенографическим методом, ни на основе инфракрасной спектроскопии, поскольку их содержание ниже чувствительности этих инструментальных методов. Определенные ограничения присущи и методу Мессбауэровской спектроскопии, так как он может быть использован лишь для диагностики железосодержащих минералов. Поэтому нередко для идентификации минералов вынуждено применяются более дорогие и трудоемкие методы аналитической электронной микроскопии.

Поскольку минералогические исследования ранее в основном проводились с целью разработки общего рационального комплекса минералогических методов диагностики минералов ЖМК и в меньшей степени для выявления тонких особенностей состава и строения этих образований, остановимся на современном опыте, накопленном в ВИМСе, по применению конкретных методов исследования и их комплексирования для решения более широкого круга задач.

Минералогическое исследование конкреций начинается с изучения их текстурно-структурных признаков, которое проводится как невооруженным глазом или под бинокулярным микроскопом в штучном материале, так и методами оптической микроскопии в полированных и комбинированных шлифах.

Минералогическим анализом с помощью высокоразрешающих световых микроскопов установлено, что обычно железомарганцевые корки и конкреции имеют сложный текстурно-структурный рисунок (концентрически-зональный, оолитовый, глобулярный, коралловидный, ажурный, фестончатый, сетчатый и др.), обусловленный присутствием тонкодисперсных полиминеральных рудных агрегатов разных формы и размера, в которых минеральные фазы находятся в тесном срастании друг с другом (рис. 1, на 3 стр. обложки). В этом случае, диагностику рудных минералов под микроскопом можно провести лишь условно по отражению главных минеральных фаз, в частности, тодорокита, вернадита, гетита, в меньшей степени бернессита и гематита. Надежно идентифицируются присутствующие иногда в железомарганцевых рудах сульфиды железа – пирит и халькопирит. Следует подчеркнуть, что уже на этой стадии изучения, как правило,

удается идентифицировать петрографическим методом породообразующие минералы (слоистые алюмосиликаты, кварц, полевой шпат, цеолиты, пироксен, амфибол, фосфаты, карбонаты), слагающие концентры в конкрециях, выполняющие в них полости и трещинки, образующие включения в рудной массе. Применение автоматического анализа изображения, позволяющего в отдельных типах руд и горных пород проводить количественный морфоструктурный анализ, в данном случае ограничено. Этот метод позволяет выявить лишь гранулярный состав породообразующих минералов (силикатов, карбонатов, фосфатов и др.) и их морфоструктурные особенности. Установить аналогичные параметры для рудных минералов не удастся, что связано с близостью оптических свойств минералов железа и марганца.

Оптико-минералогический анализ дробленого материала, проведенный на высокоразрешающих стереоскопических микроскопах, оказался недостаточно эффективным, что, в основном, связано с пробоподготовкой руды, в частности, трудностями, возникающими при фракционировании исходных проб по плотности и магнитным свойствам. Так, хорошо зарекомендовавший себя центрифужный анализ для разделения сложных тонкодисперсных руд, широко используемый в ВИМСе, не оправдал надежды. Близость плотностных свойств минералов железомарганцевых образований, изменение их в широких пределах даже у одного минерала, сильная флокуляция (агрегирование, образование флокул, состоящих из минеральных зерен различного состава под влиянием адгезионных процессов), увеличивающаяся с уменьшением размера зерен, не позволили достичь положительного эффекта и выделить мономинеральные фракции для минералогического анализа. Дальнейшее исследование проб железомарганцевых конкреций выполняется прецизионными физическими методами.

Рентгенографический анализ, проводимый на дифрактометре X'Pert PRO, позволяет определить в исходных пробах и во фракционированном материале главные рудные минералы марганца и железа: тодорокит, вернадит, асболан, бернессит, гетит, гидрогетит, гематит. Метод дает возможность надежно идентифицировать породообразующие фазы, в том числе акцессорные: кварц, полевой шпат, пироксен, карбонат-апатит, фтор-апатит, цеолит, монтмориллонит, каолинит, иллит, кальцит и др.

Диагностику аморфных и ультрадисперсных фаз, которые не удается идентифицировать рентгенографическим анализом, в ряде случаев можно провести методами инфракрасной спектроскопии. Учитывая, что рудные минералы находятся в тесном срастании друг с другом и нередко имеют размер менее 1 мкм, следует

изучать как ИК- спектры отражения, так и ИК- спектры поглощения. Для выявления и диагностики минералов чаще использовались ИК- спектры отражения, так как это трудно сделать по ИК-спектрам поглощения. Необходимым дополнением к ИК-спектроскопической диагностике марганцевых минералов служит изучение их спектров при нагревании до различных температур.

Как показали исследования Л.С.Солнцевой, ИК-спектроскопический анализ, как правило, позволяет диагностировать практически все минеральные фазы железа и марганца, а нередко установить и присутствие нескольких разновидностей рудных минералов. Например, в конкрециях обычно присутствует тодо-роцит совершенной структуры, в котором есть кристаллизационная вода (полосы 3200, 1590 см^{-1}). По мере возрастания несовершенства структуры минерала количество адсорбированной воды в нем увеличивается (полосы 3400 и 1640 см^{-1}). По ИК-спектрам выделяются и две структурные разновидности бернессита, различающиеся положением характеристических полос в спектрах отражения и поглощения. Для бернессита совершенной структуры типичны характеристические полосы 470 и 510 см^{-1} , а для бернессита несовершенной структуры – широкая полоса в области 480 см^{-1} и слабая около 500 см^{-1} . Незаменимым этот анализ является и при изучении тонкодисперсной глинистой составляющей конкреций и корок. Так, присутствующий в конкрециях высокодисперсный нонтронит идентифицирован по ИК-спектрам поглощения (характеристические полосы 435, 455, 497, 685, 760, 824, 1035, 1640 и 3568 см^{-1}).

В последние годы в практике минералогического изучения исходных проб конкреций ИК-спектроскопическое исследование (полевой спектрофотометр РІМА-II) предшествует их изучению методами аналитической электронной микроскопии. Изучение ИК-спектров поглощения позволяет в полиминеральных агрегатах идентифицировать главные и второстепенные рудообразующие минералы.

Для диагностики рентгеноаморфных фаз предположительно железомарганцевого состава, в которых не исключено присутствие ценных металлов (никеля, кобальта, меди и др.), незаменимым является метод ЯГР-спектроскопии (спектрометр ЯГРС-4). На ЯГР-спектрах таких проб отмечается увеличение ширины резонансных линий, что указывает на весьма слабую раскристаллизацию железосодержащих фаз и на суперпозиционный характер спектра, т.е. на совмещение в резонансных полосах спектра сигналов от нескольких одновременно присутствующих минералов железа с близкими мессбауэровскими характеристиками. Использование специальных программ позволяет раз-

решить эти суперпозиционные спектры и выделить в них полосы, соответствующие определенным железосодержащим минеральным фазам Мессбауэровской спектроскопией идентифицированы рентгеноаморфные железосодержащие фазы: гетит, ферроксигит и ферригидрит. А комплексообразование ЯГР-спектроскопии, рентгенографии и магнитометрии позволило установить, что гидроксиды железа имеют сложный состав. При этом железо во всех фазах находится исключительно в трехвалентной форме, а в кристаллическую решетку тонкодисперсных гидроксидов железа, предположительно входят парамагнитные ионы марганца и кобальта.

Для диагностики термоактивных фаз, содержащих воду и оксид углерода (гидроксиды марганца и железа, слоистые алюмосиликаты, цеолиты карбонаты), используется термический анализ. Изучение термическим методом (Derivatograph 1500G) тонкодисперсных железомарганцевых образований, содержащих значительное и постоянно варьирующее количество влаги (до 30%), что в значительной степени затрудняет пересчеты анализов и сопоставление их между собой, позволяет выявить форму присутствия влаги и особенности происходящих в ЖМК процессов дегидратации.

Особое место в комплексных исследованиях тонкодисперсных океанических руд занимает аналитическая электронная микроскопия, основными методами которой являются просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, электронная микроскопия - рентгеновский микроанализ, взаимно дополняющие друг друга. Уникальность электронно-микроскопических методов исследования заключается в возможности диагностировать все фазы, включая рентгеноаморфные, выявлять и изучать недоступные другим методам тончайшие особенности морфологии и структуры минералов, их элементного и электронного строения.

Изучение минерального состава тонкодисперсных железомарганцевых руд с размером ценных минералов около и менее 1 $\mu\text{м}$ проводится методом просвечивающей электронной микроскопии с микродифракцией (Tesla BS-540). Следует иметь в виду, что более экспрессный, микронзондовый анализ позволяет определить элементный состав тонкодисперсных образований лишь крупнее 2 $\mu\text{м}$, которые при исследовании на просвечивающем электронном микроскопе обычно оказываются полиминеральными агрегатами. Методом просвечивающей электронной микроскопии удастся выявить и диагностировать основные, как правило, ультрадисперсные рудные фазы, минералы-концентраторы как ценных, так и экологически вредных элементов, определить формы их вхождения. Так,

в процессе электронно-микроскопического исследования в ЖМК из акватории Тихого океана, наряду с рудообразующими минералами (тодорокит, бернессит, вернадит), удалось обнаружить и изучить значительное количество дисперсных минералов: манганозит, вюстит, бузерит, асболан-бузерит, бунзенит, сульфиды: пирит, пирротин, троилит, халькопирит, ковеллин, виоларит; самородные металлы и интерметаллические соединения: самородный алюминий, металлический самородный хром, самородное золото, платина, медистое золото, никелистое железо – тэнит, а также ультрамикроскопические биоморфные образования (рис. 2 на 3 стр. обложки). При этом следует отметить, что для успешного применения просвечивающей электронной микроскопии необходимы специальные, часто достаточно сложные методы препарирования образцов и особые «щадящие» условия эксперимента для исключения «выгорания» неустойчивых минеральных фаз под пучком электронов и появления прочих артефактов. Методом растровой электронной микроскопии (Tesla BS 310) с микрозондовым анализом в точке и по профилю объекта изучались особенности морфологии и элементного состава минеральных фаз, устанавливался характер сростаний отдельных минералов.

При изучении железомарганцевых образований электронная микроскопия является не только основой фундаментальных исследований, но и массовым аналитическим и контрольно-измерительным методом (например, при технологических испытаниях). При исследовании тонких особенностей рудных образований, при выявлении форм нахождения полезных и вредных компонентов, часто присутствующих в весьма незначительном количестве, нельзя обойтись без привлечения методов аналитической электронной микроскопии.

Таким образом, современная аналитическая электронная микроскопия, оснащенная различными энергодисперсионными и микрорентгеноспектральными анализаторами, является эффективным инструментом при углубленном изучении океанических железомарганцевых руд, позволяющим в сочетании с другими минералогическими методами решать многие задачи.

При этом, конечно, следует учитывать, что электронная микроскопия – дорогостоящий метод, требующий для исследований значительных материальных и временных затрат. Поэтому применение данного метода должно быть оправдано четко поставленными важными задачами, решение которых иным путем невозможно.

Из вышеизложенного следует, что изучение минерального состава железомарганцевых образований Мирового океана имеет ряд специфических особенностей, которые определяют методику их изучения. Для получения полной и достоверной информации о минеральном составе железомарганцевых корок и конкреций необходимо изучение их комплексом современных минералогических методов в сочетании с методами элементного (химического) анализа. При проведении последнего тоже существуют определенные трудности, связанные с высоким содержанием главного «рудного» элемента переменной валентности – марганца, нестабильностью матрицы, обилием воды в минералах. В то же время аппаратный парк ВИМСа и существующие методические наработки в области минералогического изучения тонкодисперсных океанических руд позволяют говорить о возможности детального изучения минерального состава этого вида сырья для решения широкого круга теоретических и прикладных задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т.* Микроструктуры железомарганцевых конкреций океана. Атлас микрофотографий. М.: Наука, 1989. 288с.
- Задорнов М.М., Романчук А.И., Болотов Л.А.* Минеральное сырье. Железомарганцевые образования. Справочник.- М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. 19 с.
- Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана.* М.: Наука, 1986. 344 с.
- Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калиненко В.В., Тихомирова Е.С.* Геохимия осадочного марганцево-рудного процесса. М.: Наука, 1968. 495 с.

Features of a Technique of Study of Mineral Structure Ferro-Manganese Nodule of Ocean

E. G. Ozhogina, V. T. Dubinchuk, V. I. Kuzmin, A. A. Rogozhin

Ferrum-manganese nodules from the World Ocean are characterized by a complicated and polymineral composition and disseminated mineral phases. As result traditional methods of mineral diagnosis and a quantitative phase analysis are not attractive for these objects. It should be use a complex of modern analytical research methods. These methods include optical and electron microscope, X-ray spectroscopy, IR- spectroscopy, Mossbauer spectroscopy and different methods of element composition determination. In specific case these methods are complimented by a microprobe analysis and the magnetographe.