

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАРГАНЦЕВЫХ МИНЕРАЛОВ ПО ДАННЫМ ДИФРАКТОМЕТРИИ И ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Н. А. Пальчик¹, Т. Н. Мороз¹, Т. Н. Григорьева¹, А. Н. Деркачев²,
Л. В. Мирошниченко¹, И. В. Корольков³, А. В. Алексеев³*

¹ – *Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, moroz@igm.nsc.ru*

² – *Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, г. Владивосток*

³ – *Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск*

Актуальность научных и поисковых исследований марганцевых руд продиктована острой необходимостью обеспечения черной металлургии и химической промышленности России. Огромное количество марганцевых минералов сосредоточено на дне океана. Только в Тихом океане ресурсы марганца достигают по разным оценкам от нескольких десятков до нескольких сотен миллиардов тонн. До середины двадцатого столетия океанские месторождения не привлекали к себе особого внимания. В настоящее время подводные конкреции стали рассматривать как реальные источники марганца, поскольку содержание этого элемента в подводных железомарганцевых образованиях (ЖМО) иногда достигает 50%. Марганец в донных отложениях находится в форме свободного гидроксида, который обладает высокой сорбционной активностью – самой высокой среди природных сорбентов. Это свойство позволяет ему эффективно связывать множество элементов из морской воды (до трех четвертей таблицы Менделеева).

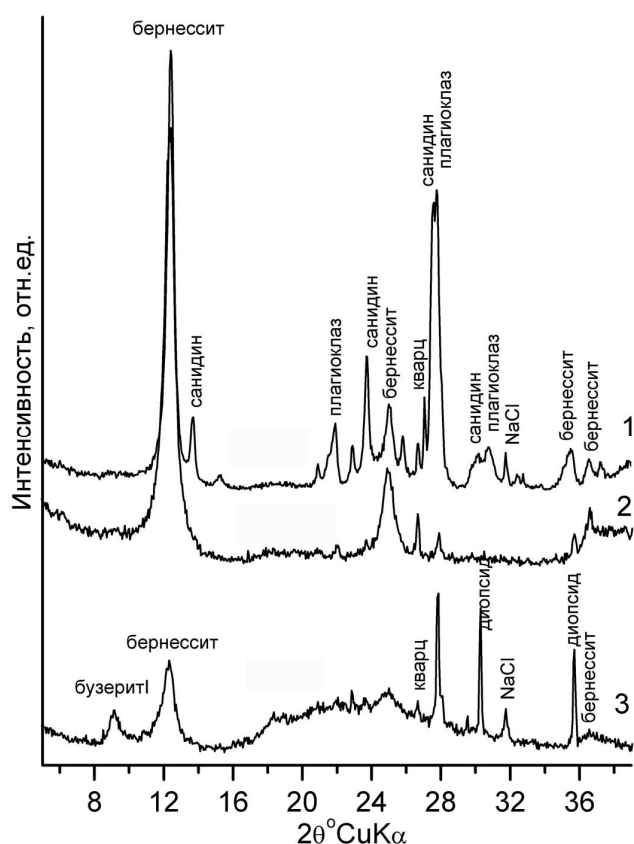


Рис. 1. Рентгенограммы Mn минералов из разных геологических районов Охотского моря. 1 – образец So178-5, 2 – Ge99-43/6, 3 – Lv 40-12/3.

Несмотря на наличие большого количества литературных данных о процессах формирования Fe-Mn образований [Moorby, 1984; Чухров, 1989; Астахов, 2007], интерес к этой проблеме не ослабевает, в силу того, что в каждом конкретном случае существуют специфические геологические и геохимические характеристики среды их кристаллизации. Хорошо изучены кристаллохимические особенности ЖМО экваториальной части Тихого океана [Horn, 1972; Halbach, 1981; Васильева, 1990], тогда как подобная информация о Mn минералах, слагающих конкреции и корки северо-восточных морей России почти отсутствует. Проведены кристаллохимические исследования образцов ЖМО, поднятых со дна Охотского и Берингова морей из районов, существенно отличающихся по их геологическому строению.

Для определения фазового состава кристаллических веществ и структурного состояния исследуемых образований использована порошковая рентгеновская дифрактометрия, которая также позволяет определять количественные соотношения фаз, характеристики тонкой

кристаллической структуры и кристаллохимические особенности дисперсных, большей частью плохо окристаллизованных марганцевых минералов. Уточнение генезиса отдельных минералов потребовало применения специальных методик, таких, как температурная обработка. Рентгеновские исследования проводились на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-4 (излучение $\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор). Дифракционные картины отсканированы в интервале 2θ от 2° до 55° с шагом 0.05° , время сканирования в точке – 3 с. Диагностика органических веществ, установление состояния минеральных объектов (аморфного и кристаллического), определение формы вхождения и типа «воды» в них проведены методом ИК-спектроскопии. Спектры записывались на Фурье-спектрометре VERTEX 70 FT IR. Образцы для ИК-спектроскопии готовились методом прессования таблеток с KBr.

По данным рентгенографического анализа образцы из центральной части Охотского моря – Lv40 представлены преимущественно слабо окристаллизованным бернесситом и примесью 9.8 А Мп-минерала бузерита-1 (рис. 1). Образцы с подводных вулканов Курильской островной дуги – Ge99, где отчетливо проявлен процесс отдельного выпадения из гидротермальных растворов железистых и марганцовистых фаз, сложены в основном относительно хорошо окристаллизованным бернесситом. Из всех изученных манганатов наиболее высокую степень кристалличности имеет бернессит образца So178-5 из верхней части материкового склона Курильской глубоководной котловины. ЖМО из Дерюгинской впадины Охотского моря с баритовой минерализацией представлены в основном бернесситом, бузеритом I со следами бузерита II, тогда как среди марганцевых минералов Берингова моря были зафиксированы бузерит II, асболан, тодорокит.

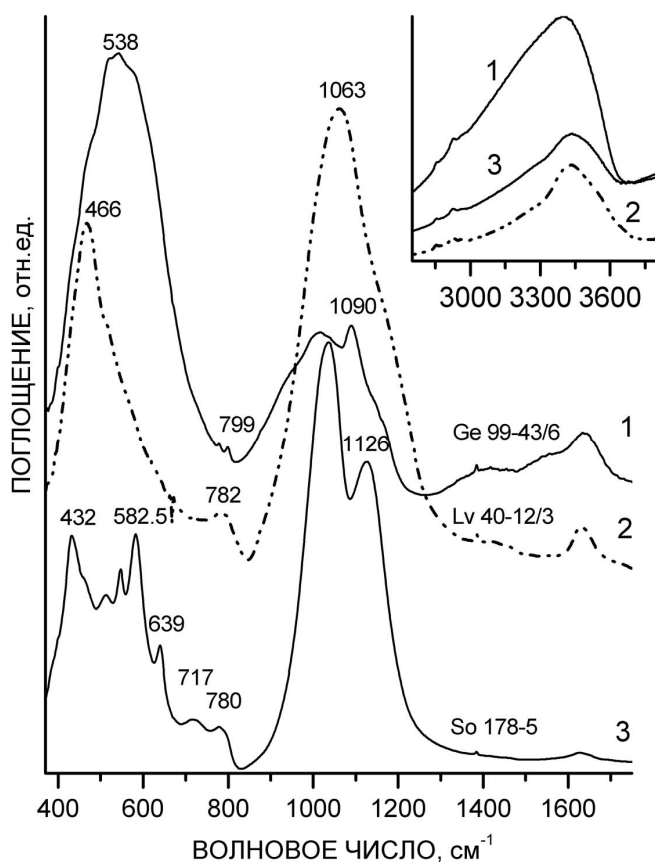


Рис. 2. ИК-спектры п минералов из разных геологических районов Охотского моря. 1 – образец Ge99-43/6, 2 – Lv 40-12/3; 3 – So178-5.

~ 467 и 1040 cm^{-1} , полосы бернессита дают вклад в низкочастотный максимум и проявляются как плохо разрешенные плечи. ИК спектры Мп-минералов обнаруживают

ИК-спектры анализируемых Мп-минералов, отобранных из разных районов Охотского моря, отличаются по минеральному составу как основных, так и примесных фаз. Характеристические частоты, которые могут быть отнесены к Мп минералам, представлены широкими полосами около 540 , 467 и 513 cm^{-1} для образцов Ge 99-43/6, Lv 40-12/3, So 178-5, соответственно (рис. 2). В ИК-спектр последнего образца основной вклад дает алюмосиликат – санидин, но характерные для хорошо окристаллизованного бернессита полосы 470 и 510 cm^{-1} можно четко выделить. Для образца Ge 99-43/6 наиболее явно выражено поглощение в области колебаний CO_3 и OH связей, наблюдается органическая компонента, а наличие интенсивной неразрешенной полосы в области $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ указывает на структурную разупорядоченность бернессита и наличие оксидов Fe. ИК спектр образца Lv40-12/3 подобен спектрам вулканических стекол с максимумами

присутствие в них молекул воды и ОН групп с более прочными водородными связями между слоями. Для образцов из разных районов Охотского и Берингова морей имеются различия как в области валентных, так и деформационных колебаний ОН связей в структурах марганцевых минералов.

Исследование методами сканирующей электронной микроскопии образцов из существенно отличающихся по их геологическому строению районов показало, что рудные корки характеризуются различными текстурными и структурными рисунками, свидетельствующими о сложности и разнообразии процессов их образования.

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что образцы разного генезиса отличаются по структуре, составу, морфологии, ИК характеристикам, что, в свою очередь, говорит о тесной связи между структурно-текстурными особенностями Mn оксидов и физико-химическими условиями среды их кристаллизации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-05-00468.

Литература

Астахов А. С., Саттарова В. В., Свинников А. И., Астахова Н. В., Долманов М. М., Иванов М. И. Марганцевые металлоносные осадки котловины Дерюгина Охотского моря. Химический состав, геологические условия формирования // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 26. № 5. С. 13–31.

Васильева А. И., Грамм-Осипов Л. М. Железо-марганцевые образования гайота Ламонт. Западная часть Тихого океана // Тр. Института геологии и геофизики. Новосибирск, 1990. Вып. 729. 140 с.

Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

Halbach P., Scherhag S., Hebisch V., Marchig V. Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific ocean // Mineral. Deposita. 1981. V. 16. P. 59–84.

Horn D. R., Horn B. M., Delach M. N. Ferromanganese deposits of the North Pacific Ocean // Techn. Rep. 1972. № 1. 78 p.

Moorby S. A., Cronan D. C., Glasby G. P. Geochemistry of hydrothermal Mn-Oxide deposits from the S. W. Pacific island arc // Geochim et Cosmochim Acta. 1984. V. 48. P. 433–441.