

Исследование рудных компонент биогенных железомарганцевых корок

Н. В. Ким,^{*} Д. С. Новиков,[†] А. А. Новакова[‡]

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики твердого тела
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
(Статья поступила 11.06.2019; Подписана в печать 22.09.2019)

Проведен послойный фазовый анализ железомарганцевой корки возрастом порядка 70 миллионов лет, извлеченной с поднятия Магеллановых гор Тихого океана, комплексом физических методов: рентгендифракционного анализа, цифровой оптической спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии. Этот анализ показал, что корки представляют собой ассоциацию многих минералов различной твердости, дисперсности и окристаллизованности, между которыми располагаются наноразмерные окислы Fe и Mn, что свидетельствует об их биогенной природе. Изменения фазового состава корок от нижнего слоя к верхнему свидетельствуют об изменениях внешних условий окружающей среды во время их образования.

PACS: 82.80.Ej

УДК: 538.911.

Ключевые слова: железомарганцевые корки, биогенные руды океана, мессбауэровская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Железомарганцевые корки (КМК) — тип полезных ископаемых, представляющий собой сплошные относительно тонкие покровы, залегающие на склонах гор вулканического происхождения с плоской платообразной вершиной, образуя кольца на поверхностях с углом наклона от 0 до 20° (рис. 1). Они обнаружены во всех океанах, включая Северный Ледовитый и чаще всего развиты на базальтах, известняках и обломочных вулканических породах [1].

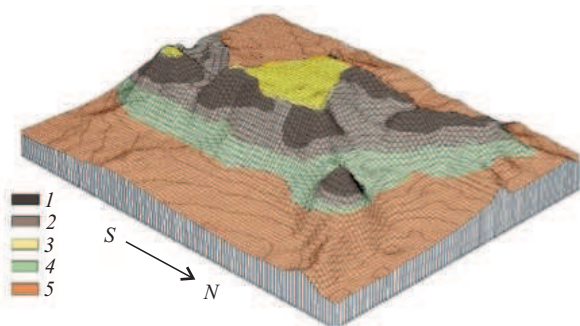


Рис. 1: Панорама подводных гор с залежами железомарганцевых корок. 1 — рудная залежь корок, 2 — продуктивный батиметрический интервал формирования корок, 3 — илы, карбонатные пески, 4 — базальты, 5 — кремнисто-глинистые илы [2]

Такой тип образований может содержать до 70 элементов периодической системы Менделеева, в том числе Co(0,5–0,6%), Ni(0,4–0,5%) и другие редкие и ред-

коземельные элементы [3]. Благодаря своему составу железомарганцевые корки представляют большой интерес для их промышленного освоения.

Характерной особенностью КМК является их слоистое строение, по сути, являющееся своеобразной летописью их происхождения и роста. На сегодняшний день возраст корок определяется с помощью Be, U и Os-изотопных методов датирования, в среднем он достигает нескольких десятков миллионов лет. Наиболее распространенные скорости роста корок для всех океанов варьируют в пределах от 2 до 4 мм/млн лет [4].

В разрезе корок выделяют от 3 до 5 слоёв (обычно, снизу вверх — R, I-1, I-2, II и III), толщина каждого слоя в среднем от 2 до 3 см, но в редких случаях может достигать 10 см. Слои различаются по цвету, структуре и другим свойствам. Нижние слои плотные и прочные, в то время как верхние — пористые и хрупкие. Слой R — очень редкий, называемый также «реликтовым» слоем, относится к эпохе зарождения КМК и сильно отличается от вышележащих слоев.

В работе [5] были получены данные о бактериальной природе железомарганцевых корок методом сканирующей электронной микроскопии. В корках были найдены два типа следов бактериальной активности: бактериальные маты и минерализованные колонии бактерий. Бактериальные маты представляют собой чередующиеся скопления минерализованных бактериальных плёнок — совокупность микробных клеток погружённых в массу внеклеточного органического вещества. Предположительно, биоплёнки были образованы бактериями, окисляющими или восстанавливающими ионы металлов внутри или на поверхности клеток [6]. Окисление или восстановление ионов металлов может происходить как для получения энергии бактериями, так и в процессе взаимодействия этих ионов с продуктами бактериального метаболизма [7]. В зависимости от внешних условий, таких как

^{*}E-mail: kim.nv15@physics.msu.ru

[†]E-mail: novikov.ds15@physics.msu.ru

[‡]E-mail: novakova.alla@gmail.com

температура, кислотность, состав окружающей среды, окислительно-восстановительные процессы могут сильно различаться. Изучая минералы и соединения, полученные в процессе образования железомарганцевых корок, можно проследить за изменениями внешних условий их образования.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец представляет собой железомарганцевую корку высотой 24 см, выделенную с поверхности Магеллановых гор Тихого океана. Этот минеральный массив состоит из пяти слоев — R, I-1, I-2, II и III (снизу вверх). Возраст этой корки составляет около 70 млн лет. (рис.2)

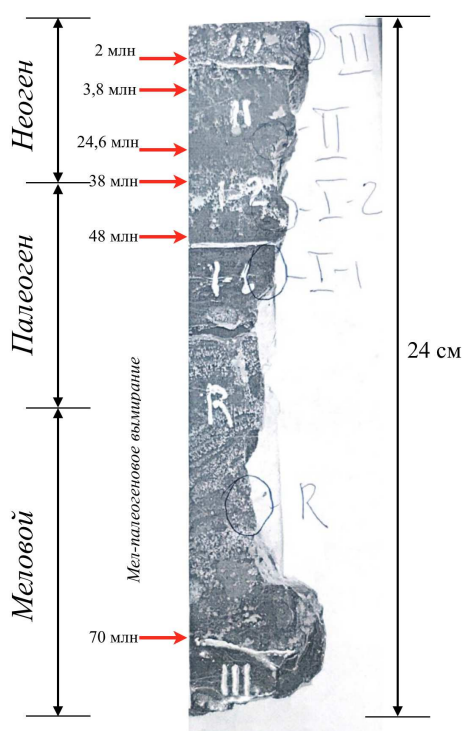


Рис. 2: Разрез исследуемой КМК. Слева представлена геохронологическая шкала

Из каждого слоя были выделены небольшие куски ($d \sim 1$ см) корки. Затем были исследованы поверхности этих образцов с помощью цифрового оптического микроскопа. Полученные снимки дали представление о морфологии минерального массива. Основным плюсом оптической цифровой микроскопии является передача на снимке естественных цветов минералов, составляющих образец.

Эти же образцы впоследствии были растерты в порошок для их изучения с помощью рентгеновской дифракции. Съемка дифрактограмм проводилась на дифрактометре PANalytical Empyrean при 40 кВ и 40 мА в диапазоне углов от 5 до 100°. Полученные оптиче-

ские снимки (рис. 3,а,в), а так же дифрактограммы (рис. 3,б,г) с диаграммами количественного фазового состава представлены для слоев R и III.

Как видно из полученных результатов, корка представляет собой ассоциацию множества различных минералов, распределенных неравномерно по всему объему. Основной фазой для всех слоев является карбонат-фторапатит ($\text{Ca}_{9.55}(\text{PO}_4)_{4.96}(\text{CO}_3)_{1.283}\text{F}_{1.96}$). Большую часть нижнего слоя составляют ортосиликат кальция ($\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$). Такой минеральный состав характерен для вулканической породы, на обломках которой строится корка. Рудными компонентами для всех слоев являются окислы и гидроокислы железа и марганца, причём их количественное отношение меняется от слоя к слою. Так для нижнего слоя R: $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}} = 1.25$, а для верхнего слоя III: $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}} = 5.17$. Цифровая оптическая микроскопия также показывает увеличение окислов и гидроокислов железа (желто-оранжевых вкраплений) от нижнего слоя к верхнему. Выделить марганцевые фазы по оптическим снимкам трудно, так как они имеют преимущественно тёмный цвет.

На оптическом снимке слоя R (рис. 4,а) была обнаружена коллоидная натёчная структура, состоящая из частиц размерами 1–2 мкм, в виде полуокружности с радиусом кривизны 50 мкм. Для определения химического состава найденной структуры был использован сканирующий электронный микроскоп Quanta 600 с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. СЭМ снимок изучаемой области представлен на рис. 4,б).

Используя энергодисперсионную приставку были получены распределения химических элементов по поверхности образца. Такие распределения для Mn, O, Ca и P представлены на рисунке 5. По распределению мы можем видеть, что атомы Mn и O находятся в эквивалентных позициях, что по всей вероятности указывает на наличие в этих местах оксидов или гидроксидов марганца. В смежных позициях мы можем видеть наличие Ca и P, соответствующие, по всей видимости, карбонат-фторапатиту. Такое расположение дисперсных оксидов марганца может быть объяснено чередованием бактериальных матов с минералами апатита. Причём, Fe в области, где присутствует Mn, обнаружено не было. Это может свидетельствовать о деятельности колоний бактерий, окисляющих Fe в одних местах корки, и бактерий, окисляющих Mn, — в других.

Рентгендифракционный анализ показал, что количество рудных компонент очень мало (1–10%) и в некоторых случаях его точное определение граничит с пределом ошибки метода. Для более точного количественного анализа фаз различных оксидов железа был использован метод мессбауэровской спектроскопии, позволяющий выделить из общей минеральной массы только железосодержащие компоненты.

Мессбауэровские спектры были сняты при комнатной температуре с одинаковыми навесками образца, что позволяет по площади под спектром сравнить от-

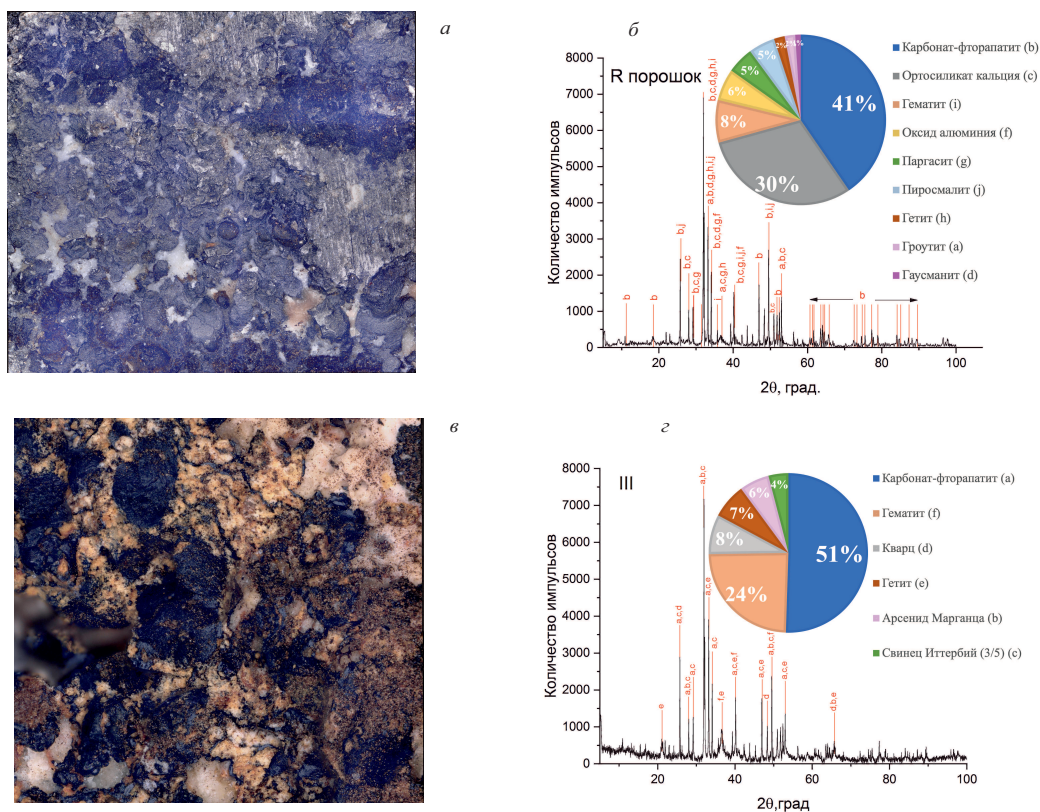


Рис. 3: Исследование фазового состава: *а* — цифровой оптический снимок R слоя, *б* — дифрактограмма R слоя, *в* — цифровой оптический снимок III слоя, *г* — дифрактограмма III слоя

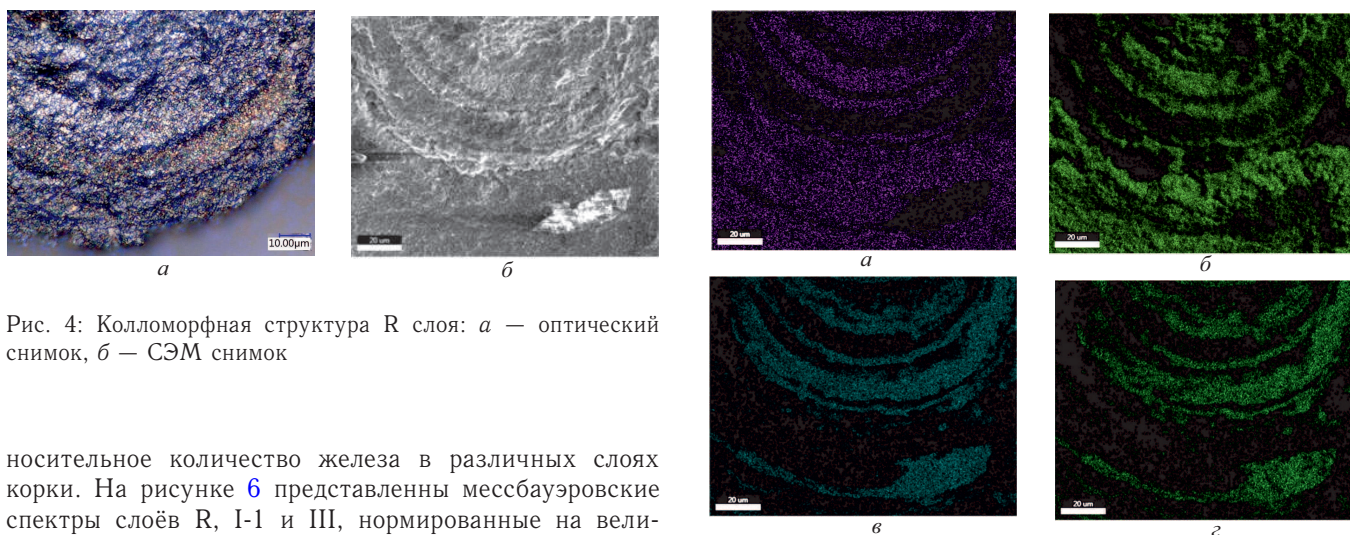


Рис. 4: Коллоидная структура R слоя: *а* — оптический снимок, *б* — СЭМ снимок

носительное количество железа в различных слоях корки. На рисунке 6 представлены мессбауэровские спектры слоёв R, I-1 и III, нормированные на величину эффекта и соответствующие этим слоям снимки с оптического цифрового микроскопа.

Все спектры при комнатной температуре представляют собой парамагнитные дублеты. Спектр нижнего слоя R был представлен моделью, основной компонентой которой является суперпарамагнитный гетит (53%) с размерами частиц $d < 7$ нм, суперпарамагнитный гематит (17%) с размерами частиц $d < 5$ нм, ферригидрит (22%) и вюстит (8%), содержащий двухвалентное железо. Слой I-1 показал на спектре боль-

Рис. 5: Энергодисперсионный элементный анализ: *а* — Mn 11%, *б* — O 49%, *в* — Ca 16%, *г* — P 10%

шое количество суперпарамагнитного гетита (80%) и небольшое количество гематита (2%). В самом верхнем слое III преобладающую роль начинает играть гематит (57%), а количество гетита уменьшается (43%). Такое изменение фаз железа может свидетельствовать

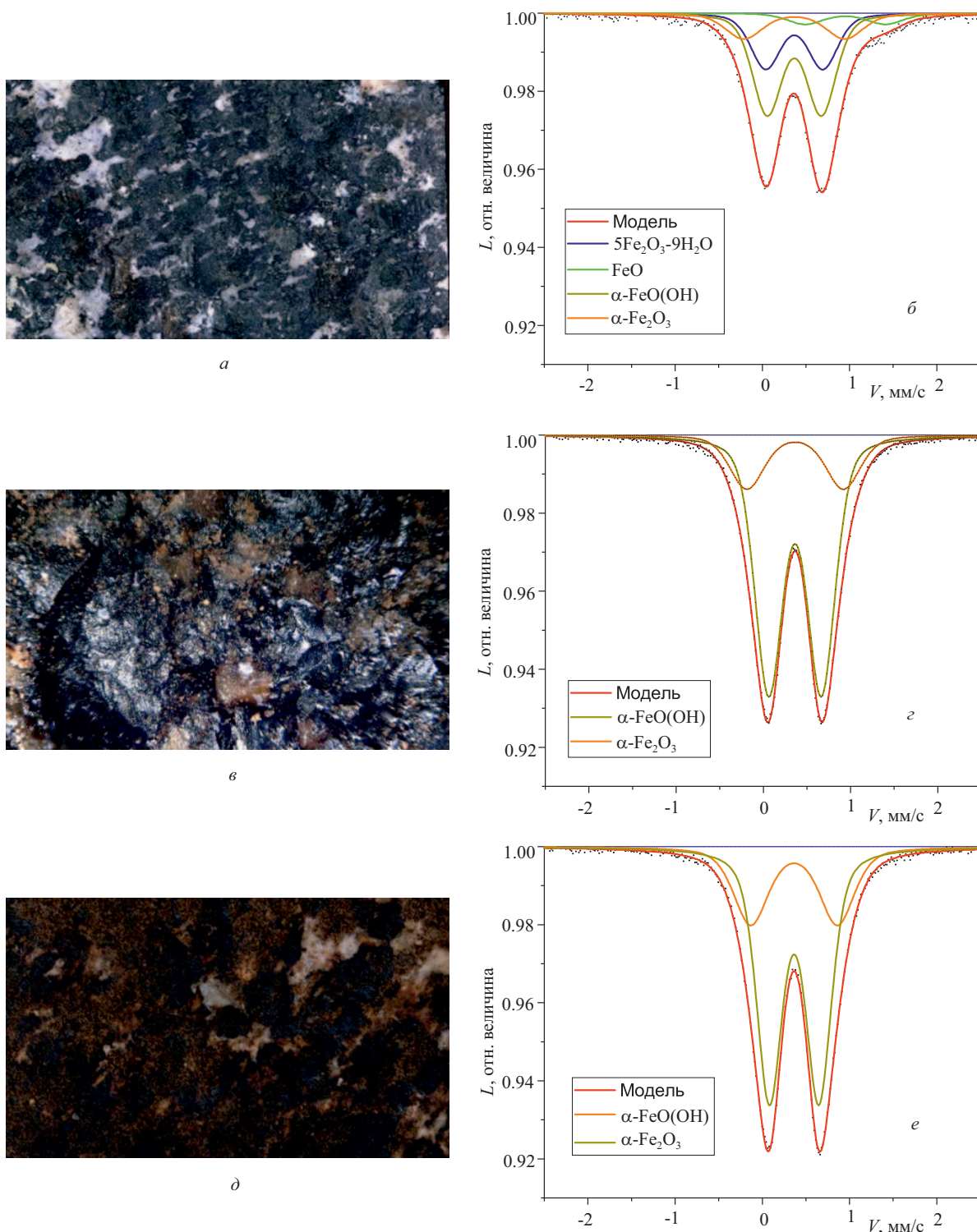


Рис. 6: Оптические снимки слоёв R (a), I-1 (b), III (c) и мессбауэровские спектры слоёв R (d), I-1 (e), III (f)

об окислительных процессах, происходящих в корках на протяжении времени их формирования.

Так как основным источником железа в корках являлась вулканическая лава, в основании корки оно присутствовало в металлическом или двухвалентном со-

стоянии. После чего, под воздействием окисляющих бактерий, ионы железа окислялись до двух- и трёхвалентных [8]. Это объясняет наличие в нижнем слое малых концентраций вюстита и большое содержание трёхвалентного железа. В верхнем слое III преобладает

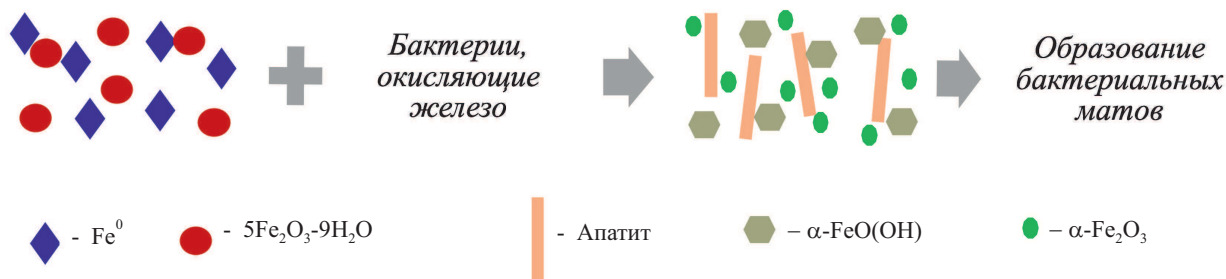


Рис. 7: Модель процессов, происходящих в КМК

гематитовая фаза, что согласуется с предположением о биогенной природе железомарганцевых корок. Модель процессов, происходящих при образовании КМК, представлена на рис. 7.

Полученная оценка размеров суперпарамагнитных частиц гетита и гематита соответствует биогенным частицам, ещё раз подтверждая биогенную природу КМК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе при помощи комплекса методов была исследована железомарганцевая корка с поднятия Магеллановых гор (Тихий океан).

- С помощью цифровой оптической микроскопии были получены и проанализированы изображения поверхностей различных слоев корки. Данный метод выявил по цвету высокую разнородность исследуемых слоев корки. Кроме того, стала очевидной тенденция увеличения количества железистых фаз (Fe_2O_3 и $\alpha\text{-FeO(OH)}$) от нижних слоев к верхним.

- Рентгендифракционный анализ дал качественное представление о фазовом составе каждого из слоев корки и показал, что количество минеральных фаз от слоя к слою варьируется от 10 до 5. Из фазового анализа следует, что внешние условия оказывают сильное влияние на формирование данной структуры, а её фазовый состав показал, что корки представляют собой ассоциацию минералов разной дисперсности и морфологии.

- С помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа были выделены участки КМК, содержащие ультрадисперсные соединения Fe в одних областях и Mn — в других, являющихся, по всей вероятности, продуктами жизнедеятельности различных колоний бактерий.

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору В.В. Авдониу за предоставление образцов, введение в проблему и продуктивные беседы.

[1] Авдонин В.В., Кругляков В.В., Лыгина Т.И., Мельников М.Е., Сергеева Н.Е. // «Оксидные железомарганцевые руды океана: генетическая интерпретация текстур и структур». Москва. «ГЕОС». 2014. С. 163.
 [2] Андреев С.И., Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Александров П.А., Задорнов М.М., Кузнецов В.Ю., Петухов С.И., Куликов Н.Н., Торохов М.П., Черномордик А.Б. и др. // «Кобальтбогатые руды Мирового океана». Санкт-Петербург. ФГУП ВНИИ Океангеология, 2002. С. 167.
 [3] Мельников М.Е., Плетнев С.П. // Геология и полезные ископаемые мирового океана. 2009. № 1. С. 23.
 [4] Hein J.R., Koschinsky A. / «Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules». Treatise on Geochemistry 2nd Edition. 2014. P. 273-291.

[5] Авдонин В.В., Жегалло Е.А., Сергеева Н.Е. / «Бактериальная природа оксидных железомарганцевых руд мирового океана». Проблемы минерагении, экономической геологии и минеральных ресурсов. 2018. С. 195-202.
 [6] Лазуренко В.И., Кирюхин В.Г. // Геол. журн. 1982. С. 73.
 [7] Lovley D.R., Holmes D.E., Nevin K.P. // «Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction». Amherst. USA. 2004. P. 219-286.
 [8] Kappler A., Pasquero C., Konhauser K. O., Newman D. K. // «Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria». Pasadena. USA. GEOLOGY. 2005. P. 865-868.

Study of the ore components of biogenic ferromanganese crusts

N. V. Kim^{1,a}, D. S. Novikov^{1,b}, A. A. Novakova^{1,c}

*Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia*

E-mail: ^akim.nv15@physics.msu.ru, ^bnovikov.ds15@physics.msu.ru, ^cnovakova.alla@gmail.com

A layer-by-layer phase analysis of an iron-manganese crust aged about 70 million years, extracted from the rise of the Magellan Mountains of the Pacific Ocean, was carried out using a complex of physical methods: X-ray diffraction analysis, digital optical spectroscopy, scanning electron microscopy and Mossbauer spectroscopy. This analysis showed that crusts are an association of many minerals of various hardness, dispersion and crystallization, between which nano-sized oxides of Fe and Mn are located, which indicates their biogenic nature. Changes in the phase composition of crusts from the lower layer to the upper layer indicate changes in the external environmental conditions during their formation.

PACS: 82.80.Ej

Keywords: ferromanganese crusts, biogenic ores of the ocean, mossbauer spectroscopy, scanning electron microscopy.

Received 11 June 2019.

Сведения об авторах

1. Ким Нелли Владиславовна — студент бакалавр; e-mail: kim.nv15@physics.msu.ru.
2. Новиков Дмитрий Сергеевич — студент бакалавр; e-mail: novikov.ds15@physics.msu.ru.
3. Новакова Алла Андреевна — доктор физ.-мат. наук, профессор; e-mail: novakova.alla@gmail.com.