МИНЕРАЛЫ МАРГАНЦА В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Мороз Т.Н.[1], Пальчик Н.А.[1], Мирошниченко Л.В.[1, 2], Горяйнов С.В.[1], Романова Е.В.[1, 2]

[1]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, moroz@igm.nsc.ru*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия, lv_mirosh@igm.nsc.ru*

Марганец – важный и необходимый элемент в жизни человека. В силу структурных особенностей марганцевых минералов, обладающих высокой сорбционной активностью, они имеют определенное промышленное значение не только как источник Mn, но и других, как цветных, так и редких металлов. В донных отложениях железомарганцевые образования рассматриваются как реальные источники марганца, так как содержание этого элемента в них сопоставимо с его концентрациями в рудах на суше. Для рационального использования сырья, разработки оптимальных способов его подготовки к использованию необходимо иметь полное представление о вещественном составе марганцевых руд. Диагностика многих марганцевых минералов представляет значительные трудности. Это обусловлено их тонкозернистостью, дисперсностью, склонностью к образованию тонких смесей и структурных сростков [Чухров и др., 1989; Пальчик и др., 2013, 2014].

Целью данной работы было изучение комплексом физико-химических методов марганцевых минералов из метаморфических пород Урала, Красноярского края (Россия), Центральные Родопы (Болгария) и морских и озерных донных отложений. Были использованы методы порошковой дифрактометрии, электронной микроскопии, колебательной спектроскопии (инфракрасной (ИК) и микро-комбинационного рассеяния (КР) света), рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) [Григорьева и др., 1998; Мороз и др., 2013; Moroz et al., 2014].

По данным порошковой дифрактометрии, в образцах из метаморфических сланцев помимо родонита присутствуют рентгеноаморфная фаза и примеси кварца, бустамита, йохансенита, франклинита (рис. 1).

Наиболее характерные ИК и КР спектры показаны на рис. 2, 3. Верхние кривые на ИК спектре (рис. 2 и вставка) представлены родонитом с примесью бустамита, кварца, нижние относятся к оксидам марганца. Микро-Рамановские спектры, зарегистрированные для розовых участков родонита, наиболее близки к КР спектру родонита R060549 из базы данных Rruff.info с составом $(Mn_{0.76}Ca_{0.12}Fe_{0.07}Mg_{0.06})Si_{0.99}O_3$ (рис. 3, кривая 1). Эти данные согласуются с результатами микрозондового анализа, по которым содержание Mn в структурных единицах составило от 0.81 до 0.85; Ca – от 0.109 до 0.145; Fe – от 0.018 до 0.024; Mg – от

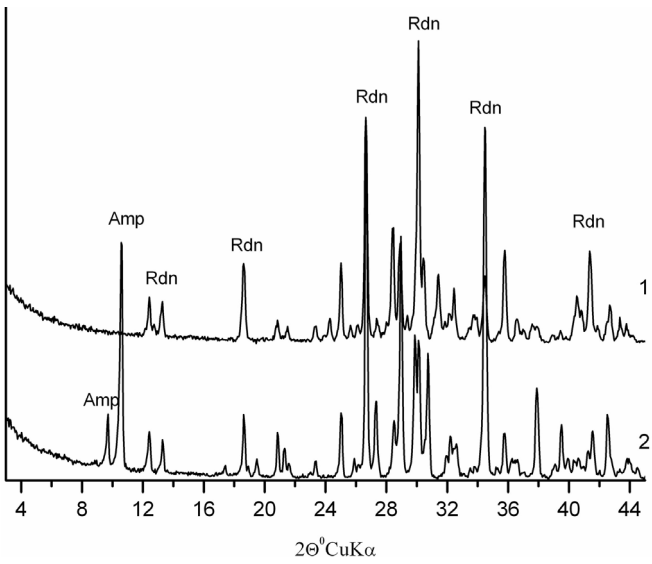

Рис. 1. Дифрактограммы розовой части образцов родонита: 1 – Седельниковское, Урал; 2 – Енисейский кряж, Большегремячинское проявление, Россия

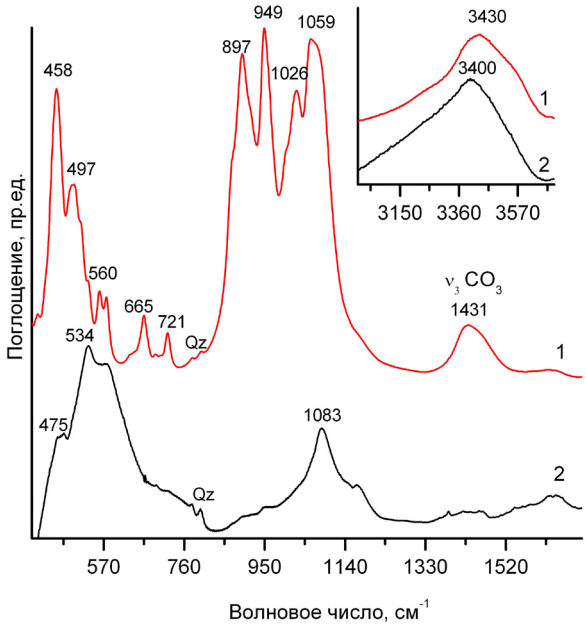

Рис. 2. ИК спектры 1 – розовой и 2 – черной части образца родонита (Центральные Родопы, Болгария)

0.017 до 0.029 в разных точках розового образца. По данным РФА СИ (исследована навеска 30 мг) родонит содержит 27.86% Mn, 6.02% Ca, 0.9% Fe, 0.14% S, 0.072% Cl, 0.05% Pb.

Методы колебательной спектроскопии позволили уточнить пространственную группу симметрии родонита как центросимметричную [Мороз, Пальчик, 2009]. В черном образце, наиболее богатом Mn, зафиксированы 9.6Å Mn минералы: тодорокит, бузерит-II, вернадит, бернессит, примеси асболана, голландита, рамсделлита, романешита, халькофанита, криптомелана. Термическая обработка и методы рентгенографии и колебательной спектроскопии позволили идентифицировать 9.6Å Mn минералы и подтвердить наличие тодорокита, а также выявить механизмы фазовых переходов исследуемых объектов, динамики состава «стабильных» структурных образований и пути миграции различных элементов при вариации параметров структурообразования.

Результаты исследования природных и синтезированных [Пальчик и др., 2013, 2014; Вализер и др., 2012] марганцевых образований показали, что структуры, кристаллохимические характеристики и свойства отражают условия среды их формирования. Выявлено, что минеральный, химический и микроэлементный составы Mn минералов Охотского, Берингова морей и озера Миассово имеют существенные различия. Помимо слоистых 9.6Å и 7.2Å структур марганцевых минералов в озерных образцах часто присутствуют различные марганец-содержащие карбонаты ряда родохрозит – кутногорит. Разложение карбонатных рефлексов на функции Пирсона VII позволило оценить количественное соотношение Mn карбонатов в этих образцах. Метод РФА СИ показал, что корки Берингова моря, в сравнении с Охотскими и озерными, имеют более богатый микроэлементный состав и содержат больше редкоземельных элементов, а также Ni и Fe. Содержание большего количества высокозарядных элементов в Mn минералах приводит к образованию более устойчивых структур, какими являются слоистый бузерит II и тодорокит с туннельной структурой. Слоистые Fe-Mn минералы, в том числе морские, с множеством дефектов позволяют эффективно связывать элементы из морской воды – до трех четвертей таблицы Менделеева. Анализ микроэлементов изученных минералов с использованием рентгенофлуоресцентного метода и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией позволил оценить окислительную обстановку в регионах их взятия и скорость роста образований. Обнаруженная высокая аномалия содержания Ce для корок Берингова моря

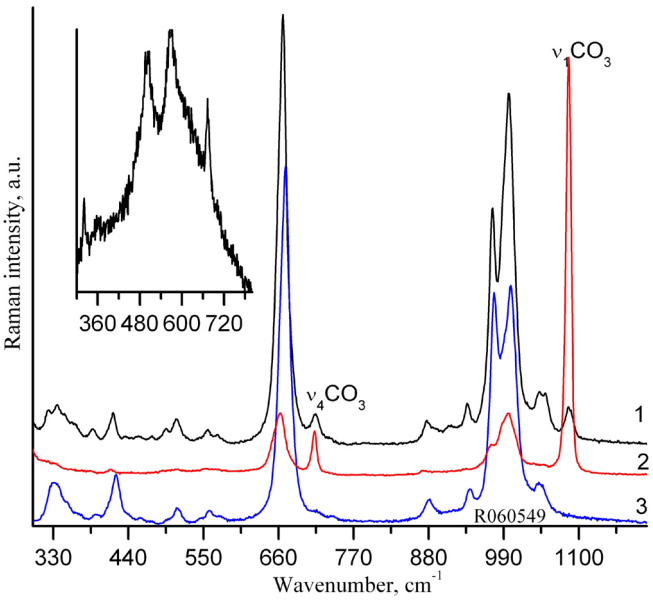

Рис. 3. Микро-Рамановские спектры разных точек образца: родонита (черная кривая), карбоната (красная кривая), черной корки – оксиды марганца (вставка) и эталонный спектр родонита Rruff.info R060549

свидетельствует о существовании окислительной обстановки в данном регионе и низкой скорости кристаллизации минералов. Распределение микроэлементов меняется от образца к образцу и от слоя к слою в корках, что свидетельствует об изменчивости состава морской воды в период их формирования. Анализ микроструктур озерных марганцевых образований выявил их биоморфную природу, как и у морских, но здесь она проявляется от шаровидных до ниточных органических бактериальных форм. В морских образцах чаще наблюдались коконовидые биоморфные образования.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГМ СО РАН. Инструментальные исследования проведены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вализер П.М., Щербакова Е.П., Мороз Т.Н., Никандров А.С., Никандров С.Н. О находках железо-марганцевых конкреций в пресноводных озерах Ильменского заповедника (Южный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 12. С. 17–19.
2. Григорьева Т.Н., Дубинина Г.А., Мороз Т.Н., Пальчик Н.А. Минеральный состав оксидов марганца, синтезированных при участии микроорганизмов // Тихоокеанская геология. 1998. Т. 17. № 4. С. 59–64.
3. Мороз Т.Н., Пальчик Н.А. Однозначность в определении пространственной группы симметрии

методами колебательной спектроскопии // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 780–783.
4. Мороз Т.Н., Пальчик Н.А., Дарьин А.В., Григорьева Т.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения марганцевых минералов из морских и озерных донных отложений // Изв. РАН. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 2. С. 216–219.
5. Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н., Мороз Т.Н. Физико-химический анализ природных и синтетических Mn минералов // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 172–177.
6. Пальчик Н.А., Мороз Т.Н., Григорьева Т.Н., Мирошниченко Л.В. Состав и структура марганцевых минералов пресного озера Миассово // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 5. С. 681–688.
7. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
8. Moroz T.N., Palchik N.A., Grigorieva T.N., Goryainov S.V., Entcheva S. Manganese minerals from the Pozharite locality, Central Rhodopes, Bulgaria: Raman, infrared spectroscopy and X-Ray diffraction data. Proceedings 11th International conference on Raman Spectroscopy and its applications to Geological, Planetary and Archeological Sciences. Washington University in St Louis. 15-19 June, 2014, USA, P. 53–54.