

Определение фазового состава морских железомарганцевых образований Восточной Пацифики с применением методики постадийного селективного выщелачивания

М.Г. Блохин*, Н.В. Зарубина, Ю.М. Иванова, П.Е. Михайлик, В.В. Иванов
*e-mail: blokhin@fegi.ru

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Россия

АННОТАЦИЯ. В работе рассмотрены химико-аналитические аспекты подготовки проб морских железомарганцевых образований (ЖМО) по методике постадийного селективного выщелачивания для определения их фазового состава. Изучено поведение отличных по минеральному и химическому составу образцов на различных этапах пробоподготовки на примере ЖМО Восточной Пацифики. Показана необходимость применения дополнительных исследований с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для контроля полноты перехода в раствор соединений железа, отвечающих за накопление микроэлементов, являющихся геохимическими индикаторами.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: железомарганцевые образования; химическая пробоподготовка; селективное выщелачивание; фазовый анализ; элементный анализ; сканирующая электронная микроскопия; Восточная Пацифика

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-17-00015.

1. ВВЕДЕНИЕ

В лаборатории аналитической химии Центра коллективного пользования (ЦКП) ДВГИ ДВО РАН уже на протяжении почти десяти лет ведутся работы по изучению фазового состава образцов ЖМО из различных частей Мирового океана с применением методики селективного выщелачивания [Mikhailik et al., 2014, 2019; Khanchuk et al., 2015; Ivanova et al., 2019]. Как известно, все морские ЖМО состоят из четырех минеральных фаз: легкорастворимой биогенной, марганцевой, железистой и остаточной алюмосиликатной. Взятая за основу методика была предложена в 1995 г. [Koschinsky, Halbach, 1995]. Следует отметить, что к настоящему времени не существует единого подхода к рассматриваемой проблематике и не предложено единой методики по извлечению форм основных рудообразующих и сопутствующих им металлов. Экспериментальные исследования в данном направлении нами по-прежнему продолжаются.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предложенная нами [Mikhailik et al., 2017] схема фазового анализа включала несколько этапов.

1. Обработка ацетатным буфером (CH_3COOH 1N + CH_3COONa 3N, $\text{pH}=5$) в течение пяти часов при комнатной температуре в соотношении навеска – реагент 1:50. При этом происходило извлечение карбоната кальция, связанных с ним элементов и высвобождение сорбированных ионов. Навеска образца составляла 1 г. После обработки смесь фильтровалась. Фильтрат минерализовался в микроволновой печи с использованием концентрированной азотной кислоты и анализировался методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Остаток промывался деионизированной водой, тип I, высушивался. Часть остатка передавалась на рентгеноструктурный

анализ, а также бралась навеска для последующей обработки.

2. Ранее используемая для растворения марганцевой фазы методика с применением 0.2 М раствора гидроксиламина соляно-кислого ($\text{NH}_2\text{OH HCl}$) и временем выщелачивания в течение 24 часов показала неполное извлечение оксидов и гидроксидов марганца (не более 85 % от валовой концентрации). Нами было проведено исследование с использованием в качестве экстрагента соединений марганца 0.5 М гидроксиламина соляно-кислого в течение трех минут. Полнота извлечения составила до 99 %. Данная схема была описана в работе [Murdmaa, Skornyakova, 1986]. Далее поступали так же, как и после первой обработки (остаток промывали, высушивали). Растворы анализировались методами ИСП-АЭС и ИСП-МС после разрушения гидроксиламина концентрированной азотной кислотой.

3. Навеска остатка после 2-го этапа обрабатывалась смесью 0.2 М щавелевой кислоты/оксалата аммония ($\text{pH}=3.5$) в соотношении навеска – раствор 1:175 в течение 12 часов при комнатной температуре. Фильтрат выпаривался до влажных солей, обрабатывался концентрированной азотной кислотой для разрушения органической фазы. После выпаривания остаток растворялся в разбавленной азотной кислоте. Полученные растворы анализировались методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Настоящая вытяжка позволяла выделить оксиды и гидроксиды железа.

4. Навеска твердого остатка после предыдущей обработки, представляющего собой алюмосиликатную фазу, озолялась вместе с фильтром в муфельной печи при $T=600$ °С, обрабатывалась в тefлоновом бюксе в смеси кислот HF , HNO_3 , HClO_4 при нагревании до влажных солей и растворялась в разбавленной азотной

кислоте. Растворы анализировались методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Исследуемые образцы были проанализированы по методикам селективного выщелачивания и анализа валового содержания определяемых элементов. Для определения валового содержания главных рудообразующих элементов, малых элементов и микроэлементов в исследуемых образцах ЖМО были использованы методы гравиметрии (определение ППП и SiO_2), метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (определение Ti , Al , Fe , Ca , Mg , Mn , K , Na , P) и метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (определение Li , Be , Sc , V , Cr , Co , Ni , Cu , Zn , Ga , As , Rb , Sr , Y , Zr , Nb , Mo , Cd , Sn , Cs , Ba , La , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu , Hf , Ta , W , Tl , Pb , Th и U). Содержание кремнезема в породах определялось гравиметрическим методом после разложения навески образца сплавлением с безводным карбонатом натрия. Для разложения проб ЖМО с целью перевода их в раствор и последующей подготовки к валовому элементному анализу методами ИСП-АЭС и ИСП-МС был применен способ открытого кислотного разложения с использованием смеси кислот HF , HNO_3 , HClO_4 .

Для выполнения химической пробоподготовки в работе использовались особо чистые импортные реагенты класса Ultra-Pure, а также кислоты "suprapur", Merck (Германия).

Статистическое значение погрешности пробоподготовки устанавливалось после сопоставления результатов фазового и валового анализа. Величина относительного расхождения для микроэлементов не превышала 20 %, а для макрокомпонентов составляла 5–10 %. Дополнительный контроль правильности получаемых результатов устанавливался при помощи анализа стандартных образцов ЖМО [Zarubina et al., 2014; Blokhin et al., 2021]. Погрешность используемых инструментальных методов ИСП-МС и ИСП-АЭС не превышала 5 %.

Дополнительное изучение образцов ЖМК было также проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе Tescan Lyra 3 ХМН (Чехия), оборудованном ЭДС-спектрометром.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В соответствии с предложенной схемой нами были проанализированы пробы ЖМО Восточной Пацифики, представленные образцами Fe-Mn конкреций (ЖМК), отобранными в 330 км от оси спрединга Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) и в 100 км севернее трансформного разлома Сикейрос. В их составе преобладает плохо упорядоченный тодорокит, присутствуют также частицы бузерита-2 (аналитик Н.Н. Баринов). Химический состав отличается аномально высокими содержаниями Mn и низкими – Fe. Как сравнительный материал были изучены ЖМК и Fe-Mn корки из зоны разлома Кларион, расположенные в 2000 км западнее оси спрединга ВТП. Для данных образцов имеется тенденция к уменьшению содержания в их составе Mn и

увеличению Fe. Они сложены вернадитом [Volkhin et al., 1995].

При рассмотрении полученных результатов особое внимание было уделено поведению Mn и Fe на 2 и 3-м этапах пробоподготовки, так как именно взаимопрорастающие оксигидроксиды этих элементов отвечают за накопление микроэлементов, включающих PЗЭ и Y.

Полученные нами данные по растворению Mn фазы на 2-м этапе, с использованием в качестве экстрагента 0.5 М гидроксилamina соляно-кислого в течение трех минут, свидетельствуют о практически полном растворении соединений марганца и извлечении связанных с ним элементов до 99 %.

Наибольшее количество железа было связано с третьей вытяжкой (фаза оксигидроксидов железа) в гидротермальных ЖМО, но небольшая его часть высвобождалась вместе с Mn оксидами, что связано с вхождением Fe в структуру вернадита [Koschinsky, Halbach, 1995]. Для ЖМК зоны разлома Сикейрос соединения Fe показали неполноту их растворения на 3-м этапе после обработки смесью 0.2 М щавелевой кислоты/оксалата аммония (pH=3.5). В этих образованиях, характеризующихся низким содержанием Fe на уровне 1–2 %, большая его часть (50–70 %) связывалась с алюмосиликатной матрицей и растворялась на 4-й стадии пробоподготовки.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие в структуре ЖМК интерметаллидов железа с Cu и Ni (рис. 1, 2; табл. 1), а также с Cr, Zn, Ti, Pt, Ce, Pb, As, установленных с использованием метода СЭМ, которые не поддаются разложению смесью реагентов, применяемых в соответствии с классической методикой на 3-м этапе процедуры селективного выщелачивания, увеличивает количество этого элемента в остаточной алюмосиликатной фазе. Такое поведение Fe было отмечено в гидротермальных ЖМО задуговых бассейнов (Северифиджийская котловина), имеющих высокие скорости роста с интенсивным захватом алюмосиликатного вещества [Koschinsky, Hein, 2003]. В то же время основная задача методики постадийного селективного выщелачивания заключается в растворении соединений железа в форме оксигидроксидов, активно сорбирующих микроэлементы, без затрагивания алюмосиликатной части. Дополнительное исследование образцов после обработки смесью щавелевой кислоты/оксалата аммония с использованием метода СЭМ позволяет убедиться в полноте перехода в раствор

Таблица 1. Элементный состав по данным ЭДС-спектроскопии
Table 1. Elemental composition according to EDS-spectrometry data

Элемент	Вес. %	±сигма, вес. %	Атом. %
Fe	74.79	0.25	76.02
Ni	19.89	0.22	19.23
Cu	5.32	0.18	4.76
Сумма	100.00		100.00



Рис. 1. Зерно интерметаллида Fe(Ni,Cu), зафиксированное в алюмосиликатном остатке пробы ЖМК разлома Сикейрос методом СЭМ с ЭДС-спектрометрией.

Fig. 1. Grain of the Fe(Ni,Cu) intermetallic compound recorded in the aluminosilicate residue of the FMD sample from the Siqueiros fault by SEM with EDS spectrometry.

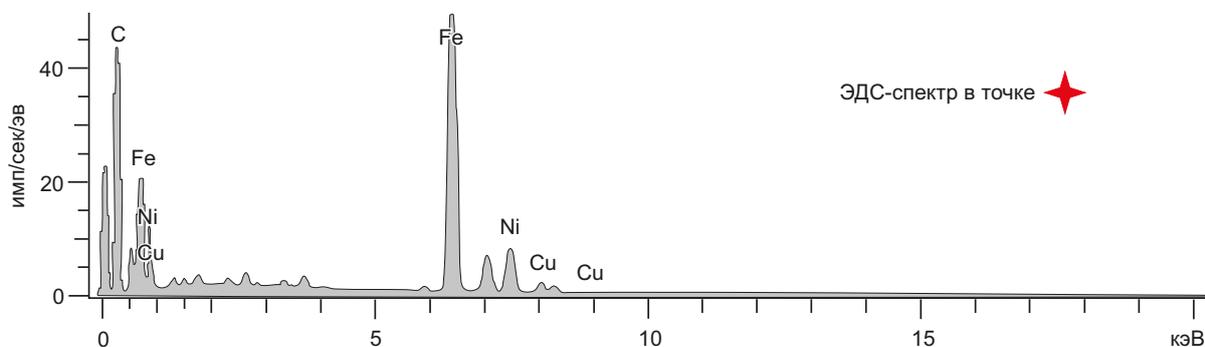


Рис. 2. ЭДС-спектр в исследуемой точке.

Fig. 2. EDS-spectrum-in the investigated point.

соединений железа, контролирующих накопление РЗЭ и Y в железистой минеральной фазе. Также на данном этапе возможно увеличение времени выщелачивания для повышения полноты выделения оксидов и гидроксидов Fe. Исследования в этом направлении продолжаются.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были рассмотрены химико-аналитические аспекты подготовки проб морских ЖМО Восточной

Пацифики по методике постадийного селективного выщелачивания для изучения их фазового состава. Изученное поведение отличных по минеральному и химическому составу образцов на определенных этапах пробоподготовки показало различие в степени полноты перевода в раствор соединений Fe в зависимости от форм нахождения его соединений в ЖМО. Проведенные методические работы показывают, что концентрация железа в алюмосиликатной фазе может зависеть от геологических условий формирования

ЖМО. Отсутствие гидроксидов железа в остаточной фазе, а также деструкция аморфной фазы после третьей стадии последовательного растворения [Ivanova et al., 2019] указывают на полноту перевода оксигидроксидной железистой фазы в раствор.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

6. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Blokhin M., Zarubina N., Mikhailik P., Elovskiy E., Ivanova Y., González F.J., Somoza L., 2021. Discriminating Formation and Accumulation Processes of Some Strategic Metals in Fe-Mn Deposits of the Atlantic Ocean. *World Journal of Engineering* 18 (3), 416–425. <https://doi.org/10.1108/WJE-10-2020-0526>.
- Ivanova Yu.M., Mikhailik P.E., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G., 2019. Chemical Composition and Genesis of Ferromanganese Crusts from the Sonne Ridge (Kuril Basin, Sea of Okhotsk). *Russian Geology and Geophysics* 60 (9), 1026–1042. <https://doi.org/10.15372/RGG2019063>.
- Khanchuk A.I., Mikhailik P.E., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G., 2015. Peculiarities of the Distribution of Rare-Earth Elements and Yttrium in Mineral Phases of the Ferromanganese Crusts from the Detroit Guyot (Pacific Ocean). *Doklady Earth Sciences* 465, 1243–1247. <https://doi.org/10.1134/S1028334X15120016>.
- Koschinsky A., Halbach P., 1995. Sequential Leaching of Marine Ferromanganese Precipitates: Genetic Implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (24), 5113–5132. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00358-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00358-4).
- Koschinsky A., Hein J.R., 2003. Acquisition of Elements from Seawater by Ferromanganese Crusts: Solid Phase Associations and Seawater Speciation. *Marine Geology* 198 (3–4), 331–351. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(03\)00122-1](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00122-1).
- Mikhailik P.E., Khanchuk A.I., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G., 2014. New Data on Rare Earth Elements and Yttrium Distribution in Hydrothermal Fe-Mn Crusts from the Sea of Japan: Evidence from Phase Analysis. *Doklady Earth Sciences* 454, 79–83. <https://doi.org/10.1134/S1028334X14010218>.
- Mikhailik P.E., Khanchuk A.I., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G., 2019. Compositional Variations and Genesis of Sandy-Gravel Ferromanganese Deposits from the Yōmei Guyot (Holes 431, 431A DSDP), Emperor Ridge. *Minerals* 9 (11), 709. <https://doi.org/10.3390/min9110709>.
- Mikhailik P.E., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G., 2017. Distribution of Rare-Earth Elements and Yttrium in Hydrothermal Sedimentary Ferromanganese Crusts of the Sea of Japan (from Phase Analysis Results). *Russian Geology and Geophysics* 58 (12), 1530–1542. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2017.11.013>.
- Murdmaa I.O., Skornyakova N.S., 1986. Ferromanganese Concretions in the Central Pacific. *Proceedings of the Shishov Institute of Oceanology of the USSR Academy of Sciences*. Vol. 122. Nauka, Moscow, 344 p. (in Russian) [Мурдмаа И.О., Скорнякова Н.С. Железомарганцевые конкреции центральной части Тихого океана // Труды Института океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР. М.: Наука, 1986. Т. 122. 344 с.].
- Volokhin Yu.G., Melnikov M.E., Shkolnik E.L., Vasilev B.I., Govorov I.N., Khershberg L.B., Zadornov M.M., Baturin G.N. et al., 1995. *Guyots of the Western Pacific and Their Mineralisation*. Nauka, Moscow, 368 p. (in Russian) [Волохин Ю.Г., Мельников М.Е., Школьник Э.Л., Васильев Б.И., Говоров И.Н., Хершберг Л.Б., Задорнов М.М., Батурин Г.Н. и др. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность. М.: Наука, 1995. 368 с.].
- Zarubina N.V., Blokhin M.G., Mikhailik P.E., Segrenev A.S., 2014. Determination of the Elemental Composition of Ferromanganese Formations Certified Reference Materials by Mass-Spectrometry with Inductively Coupled Plasma. *Reference Materials* 3, 33–44 (in Russian) [Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Михайлик П.Е., Сегренев А.С. Определение элементного состава стандартных образцов железомарганцевых образований методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 33–44].