

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ МЕТОДАМИ ПЛАЗМЕННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ**Иванова Юлия Михайловна**

магистрант Дальневосточного Федерального Университета, РФ, г. Владивосток

Зарубина Наталья Владимировна

научный руководитель, научный сотрудник Дальневосточного геологического института ДВО РАН, РФ, г. Владивосток

В природе выделяются два типа низкотемпературных Fe-Mn оксидных образований (ЖМО), которые образуются на дне океана. Первый тип – это гидрогенные корки и конкреции, формирующиеся за счет металлов, извлекаемых из морской воды. Второй тип – это, так называемые, «гидротермальные» корки, они располагаются на поверхности дна около выходов гидротермальных растворов, которые и оказывают влияние на макро- и микрокомпонентный состав придонной океанской воды.

Химический состав гидрогенных корок достаточно постоянен – соотношение Mn/Fe близко или чуть больше единицы. Основные рудные элементы – Co, Mn, редкоземельные элементы и Pt. Ведущий элемент этой группы, кобальт, имеет разные концентрации, но они, как правило, всегда высоки – 0,45–0,60 % (до 0,8–2,5 %). Медь имеет более низкие концентрации, не превышающие 0,2 %. Легкие REE являются преобладающими в группе REE, доминирующий компонент среди них – Ce, его содержание, по отношению к остальным REE порядка 80 %, средняя концентрация Ce составляет 900–1200 г/т, нередко достигая 2000 г/т.

Ce является индикатором окислительно-восстановительных процессов в придонном слое океанской водной толщи. Четкая положительная аномалия Ce – важнейшая геохимическая характеристика этого типа ЖМО.

Аналогично гидрогенным, гидротермальные корки осаждаются из придонной океанской воды, однако их состав регулируется составом кислых гидротермальных растворов, насыщенных ионами рудных компонентов, а также резко меняющимися физико-химическими параметрами среды рудоотложения (pH, O₂, t°, C_{орг}, CO₂ и т. д.). Условия залегания корок, их минеральный и химический составы фиксируют физико-химические параметры рудообразования и скорость накопления. Последняя может достигать нескольких миллиметров в тысячу лет [1].

В отличие от гидрогенных, химический состав гидротермальных корок нестабилен, что, прежде всего, выражается в содержании основных рудообразующих компонентов – Fe и Mn. Содержания в них цветных, редкоземельных и благородных металлов крайне низки. В зависимости от соотношения концентраций Mn/Fe (от 0,2 до 4000) выделены три разновидности гидротермальных корок: железистые, железомарганцевые и марганцевые.

Химический состав – важнейший индикатор не только генезиса, но и условий накопления оксидных Fe – Mn руд океана. Вариации железа и марганца определяют геохимический набор цветных, редких и редкоземельных компонентов. В железистых корках сумма цветных металлов составляет всего сотые и даже тысячные доли %, в переходном типе – железомарганцевых корках, она немного повышается и в марганцевых разновидностях увеличивается уже до десятых долей %. Показателен индикатор Cu/Co, отражающий генетическую принадлежность ЖМО. Достаточно четким индикатором специфических

условий образования гидротермальных корок могут считаться REE, содержание которых на порядок ниже, чем в гидrogenных.

Следует отметить, что железомарганцевые образования (ЖМО) являются наиболее распространенными формами проявления рудной минерализации на дне Мирового океана. Помимо железа и марганца в них содержатся значительные количества Cu, Ni, Co, Zn, Pb и других элементов, в том числе редкоземельных и благородных [3; 4; 10].

Повышенный интерес к практическому использованию ЖМО вызвал резкое увеличение числа публикаций, посвященных их изучению. В результате появилось большое количество данных по химическому и вещественному составу, геохимическим особенностям железомарганцевых отложений различных районов Мирового океана [2; 5; 11; 14].

В геологии, геохимии и почвоведении разработаны и применяются различные методические приемы получения и анализа форм нахождения элементов в горных породах, донных отложениях, железомарганцевых образованиях, минералах [7; 12; 15; 16].

Установление фазового распределения химических элементов позволяет более полно установить картину природного механизма генеза ЖМК и выявить геологические процессы, лежащие в основе их образования. Для этого применяется методика растворения исследуемого объекта с использованием селективных растворителей [6].

В настоящей работе предложена оригинальная методика фазового анализа ЖМО, основанная на селективном выщелачивании минеральных фаз и определении содержаний основных элементов методом ICP-OES и следовых, в том числе редкоземельных, методом ICP-MS на уровне тысячных ppb. Для исследования были взяты гидротермальноосадочные железомарганцевые конкреции.

Были решены следующие методические задачи:

1. Выделение легко растворимой биогенной фазы и количественное определение связанных с ней макро- и микроэлементов;
2. Выделение марганцевой фазы и количественное определение связанных с ней макро- и микроэлементов;
3. Выделение железистой фазы и количественное определение связанных с ней макро- и микроэлементов;
4. Определение макро- и микроэлементов, связанных с остаточной алюмосиликатной фазой.
5. Выбор условий минерализации полученных после выщелачивания органическими реагентами остатков проб.
6. Оптимизация методик выполнения инструментального определения химических элементов в широком диапазоне концентраций с использованием методов плазменной спектromетрии [13].

Для последовательного выщелачивания была выбрана следующая схема:

1-я обработка – ацетатным буфером (CH_3COOH , 1N раствор + CH_3COONa , 1N раствор, pH=5) При этом происходит извлечение карбоната кальция, связанных с ним элементов и высвобождение сорбированных ионов.

2-я обработка – 0,2 М раствором гидроксиламина. При данной обработке выделяются оксиды и гидроксиды марганца и связанные с ними малые и примесные элементы.

3-я обработка – оксалатный буфер (pH 3,5). Настоящая вытяжка позволяет выделить оксиды и гидроксиды железа.

4-я обработка – обработка остатка, представляющего собой алюмосиликатную фазу, смесью кислот (HF , HNO_3 и HClO_4).

Для определения валовых содержаний элементов, исследуемых образцов ЖМО состава,

применяли способ открытого кислотного разложения смесью концентрированных кислот HF: HNO₃: HClO₄ [8]. Это необходимо для сопоставления результатов, полученных после фазового анализа, с валовым составом, и может свидетельствовать о правильности применяемых аналитических подходов.

Все используемые реактивы – аналитического качества (“Suprapur”).

Полученные растворы анализировались методами ИСП-АЭС (спектрометр iCAP 6500 Duo, Thermo Electron Scientific, США) и ИСП-МС (спектрометр Agilent 7700x, Agilent Technologies, Япония). Погрешность определения содержания микроэлементов не превышала 10–15 %, что хорошо согласуется с требованиями к определению содержания элементов на таком уровне [9].

Определение главных элементов в исследуемых образцах (Ti, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, K, Na, P) выполнено методом ICP-OES на спектрометре iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США) с добавлением в качестве внутреннего стандарта раствора кадмия (концентрация 10 ppm).

Таблица 1.

Инструментальные условия анализа

Мощность генератора	1150 Вт
Скорость потока плазменного газа	12,0 л/мин
Скорость потока вспомогательного газа	0,5 л/мин
Скорость потока газа-носителя	0,6 л/мин
Увлажнитель аргона	есть
T ⁰ С камеры распыления	- 3
Количество параллельных измерений	3

Таблица 2.

Характеристики аналитических длин волн определяемых элементов

Элемент	λ, нм
Ti	334,9
Al	308,2
Ca	318,1
Fe	238,2
Mn	293,3
Mg	279,0
K	766,4
Na	589,5
P	213,6

Анализ проб на широкий спектр примесных элементов был выполнен на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700 (Agilent Technologies, USA). К условиям анализа отнесены: чистота реактивов в соответствии с требованиями к ИСП-МС анализу, значительное разбавление исследуемых растворов для снижения солевого фона, рациональный выбор аналитических изотопов, использование сертифицированных растворов для градуировки прибора. Все это позволило минимизировать погрешности результатов определения элементов. Методика выполнения измерений ИСП-МС анализа ЖМО подробно изложена в работе [8].

Для оценки и контроля точности результатов анализа валового состава наряду с исследуемыми пробами анализировались стандартные образцы состава конкреции железомарганцевой: ГСО 5373-90 (ООПЕ 601), ГСО 5374-90 (ООПЕ 602) и стандартные

образцы железомарганцевых конкреций Геологической службы США – NOD-A-1 и NOD-P-1.

Описанная методика подготовки проб и инструментальные особенности методов ИСП-АЭС и ИСП-МС позволили выполнить определение содержания элементов в широком концентрационном интервале до $n \cdot 10^{-3}$ г/г.

Таблица 3.

Содержание Ca, Mn, Fe, Si, Al, REE в четырех минеральных фазах гидротермальноосадочных Fe-Mn корках

	Образец №1					Образец №2				
	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Σ	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Σ
	(%)					(%)				
Ca	1.07	0.52	0.02	0.06	1.67	0.92	0.57	0.01	0.01	1.51
Mn	0.03	38.02	6.26	0.02	44.33	0.03	39.25	13.03	0.09	52.4
Fe	0.001	0.04	1.29	0.82	2.16	0.002	0.14	1.77	0.65	2.56
Si	0.03	0.01	0.01	5.49	5.54	0.02	0.003	0.002	0.63	0.65
Al	0.001	0.03	0.12	1.17	1.33	0.001	0.03	0.03	0.24	0.31
	(г/г)					(г/г)				
Y	0.88	0.23	5.30	1.41	7.28	1.26	0.13	5.98	4.70	12.07
La	0.17	0.72	4.87	2.35	8.11	0.22	0.70	6.58	2.92	10.42
Ce	0.02	0.36	7.70	4.72	12.79	0.01	0.29	8.66	4.98	13.94
Pr	0.03	0.02	0.86	0.58	1.49	0.05	0.02	1.14	0.78	1.99
Nd	0.19	0.08	3.51	2.16	5.94	0.29	0.09	4.62	3.41	8.42
Sm	0.05	0.02	0.65	0.41	1.14	0.09	0.04	0.85	0.74	1.72
Eu	0.01	<ПО	0.15	0.08	0.24	0.02	< ПО	0.20	0.17	0.39
Gd	0.08	0.03	0.85	0.33	1.28	0.13	< ПО	1.13	0.80	2.06
Tb	0.01	0.001	0.13	0.05	0.19	0.02	0.001	0.16	0.13	0.32
Dy	0.08	0.01	0.77	0.29	1.15	0.13	0.01	0.99	0.86	1.99
Ho	0.02	0.002	0.17	0.06	0.24	0.03	0.001	0.22	0.19	0.44
Er	0.05	0.004	0.49	0.17	0.71	0.09	0.01	0.62	0.61	1.32
Tm	0.01	< ПО	0.07	0.02	0.10	0.01	< ПО	0.08	0.10	0.19
Yb	0.03	0.003	0.39	0.16	0.59	0.06	< ПО	0.48	0.67	1.21
Lu	0.01	< ПО	0.06	0.02	0.09	0.01	< ПО	0.07	0.11	0.19

Таблица 4.

Процентное соотношение Ca, Mn, Fe, Si, Al, REE в четырех минеральных фазах ЖМО

	Образец №1					Образец №2				
	Фаза I, %	Фаза II, %	Фаза III, %	Фаза IV, %	Σ, %	Фаза I, %	Фаза II, %	Фаза III, %	Фаза IV, %	Σ, %
Ca	64.05	30.92	1.35	3.66	100	61.18	37.54	0.68	0.60	100
Mn	0.06	85.77	14.12	0.06	100	0.05	74.92	24.86	0.17	100
Fe	0.06	2.07	59.79	38.08	100	0.07	5.42	69.03	25.48	100
Si	0.59	0.12	0.27	99.02	100	2.73	0.48	0.37	96.42	100

Al	0.10	2.58	8.79	88.53	100	0.27	11.09	9.69		
Y	11.22	2.97	67.73	18.09	100	10.41	1.08	49.58		
La	2.09	8.89	60.03	28.99	100	2.07	6.70	63.18		
Ce	0.13	2.79	60.22	36.86	100	0.07	2.10	62.18		
Pr	2.29	1.35	57.59	38.77	100	2.44	1.05	57.34		
Nd	3.14	1.28	59.21	36.37	100	3.48	1.04	54.98		
Sm	4.78	2.13	57.05	36.04	100	5.24	2.25	49.38		
Eu	5.17	0	61.27	33.56	100	5.49	0	50.42		
Gd	5.89	2.09	66.22	25.79	100	6.28	0	54.88		
Tb	6.27	0.47	65.89	27.37	100	6.55	0.21	51.48		
Dy	6.63	1.14	66.93	25.30	100	6.62	0.40	49.64		
Ho	7.29	1.02	68.70	22.99	100	6.95	0.34	49.31		
Er	6.86	0.62	69.15	23.37	100	6.51	0.44	46.98		
Tm	5.76	0	68.59	25.65	100	5.28	0	43.98		
Yb	5.55	0.53	66.53	27.39	100	5.14	0	39.71		
Lu	6.41	0	66.10	27.49	100	5.86	0	38.28		

Работа выполнена в лаборатории аналитической химии Центра коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН.

Список литературы:

1. Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. Железомарганцевые корковые образования Западно-Тихоокеанской переходной зоны // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2008. – № 1. – вып. № 11 – С. 10-31.
2. Асавин А.М., Курбакова И.В., Мельников М.Е., Тютюнник О.А., Чесалова Е.И. Геохимическая зональность железомарганцевых корок гайота Ита-Майтай // Геохимия. – 2010. – № 5. – С. 451-474.
3. Базилевская Е.С. Исследование железомарганцевых руд океана. – М.: Наука, 2007. – 189 с.
4. Батурин Г.Н., Фишер Э.И., Фишер В.Л. О содержании золота в железомарганцевых конкрециях океана // Доклады Академии наук – 1984. – Т. 275. – № 2. – С. 421-424.
5. Блохин М.Г., Зарубина Н.В., Михайлик П.Е. Определение галлия методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на примере анализа железомарганцевых корок Японского моря // Масс-спектрометрия. – 2013. – Т. 10. – № 3. – С. 191-198.
6. Гурвич Е.Г., Шурыгина Е.В. Методика селективного растворения оксидных минералов четырехвалентного марганца океанских донных осадков и железо-марганцевых конкреций // Геология морей и океанов: Тез. докл. 5-й Всесоюз. шк. мор. геологии. – М.: ИОАН, 1982. – Т. 1. – 130 с.
7. Дубинин А.В., Стрекопытов С.В. Исследование поведения редкоземельных элементов при выщелачивании океанских осадков. // Геохимия. – 2001. – № 7. – С. 762-712.
8. 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.
9. Кузнецова А.И., Петров Л.Л., Финкельштейн А.Л., Меньшиков В.И. Оценка качества элементного анализа силикатных горных пород по результатам участия в международной программе профессионального тестирования геоаналитических геоаналитических лабораторий – ГЕОРТ// Аналитика и контроль. – 2002 – Т. 6. – № 5 –

С. 584-592.

10. Курбакова И.В., Кощеева И.Я., Тютюнник О.А., Асавин А.М. Роль органического вещества в накоплении платины океаническими железомарганцевыми образованиями. // Геохимия. – 2010. – № 7. – С. 698-707.
11. Михайлик П.Е., Михайлик Е.П., Зарубина Н.В., Баринов Н.Н., Съедин В.Т., Леликов Е.П. Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева (Японское море). // Тихоокеанская геология. – 2014. – Т. 33. – № 5. – С. 3-16.
12. Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. // Новые данные о распределении редкоземельных элементов и иттрия в гидротермально-осадочных Fe-Mn корках Японского моря по данным фазового анализа. // Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 454. – № 3. – С. 322-327.
13. Сегренев А.С., Иванова Ю.М. Возможности методов плазменной спектроскопии в фазовом анализе для железомарганцевых образований. // Вопросы естествознания. – 2015 – Т. 6. – № 2. – С. 66-69.
14. Axelsson M.D., Rodushkin I., Ingri J., Ohlander B. Multielemental analysis of Mn-Fe nodules by ICP-MS: optimisation of analytical method. // Analyst. – 2002. – V. 127. – P. 76-82.
15. Jiang Xue Jun, Lin Xue Hui, Yao De & Guo WeiDong // Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts. // Science China. – 2011. – Vol. 54. – № 2 – P. 197-203.
16. Koschinsky A., Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implication. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – Vol. 59. – № 24. – P. 5113-5132.