

УДК 553.04:549(265)

## МИНЕРАЛЫ КОБАЛЬТА В ОКЕАНИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ И КОНКРЕЦИЯХ

© 2002 г. В. М. Юбко, Р. В. Голева, М. Е. Мельников, Е. В. Коноплева, Т. С. Уланова

Представлено академиком И.С. Грамбергом 16.01.2002 г.

Поступило 16.01.2002 г.

К настоящему времени сложилось устойчивое мнение, что из числа рудных компонентов океанических железо-марганцевых корок и конкреций собственными минеральными формами обладают лишь марганец и железо. Слабокристаллизованные гидроксиды этих металлов, находящиеся в тесных эпитактических сростаниях [1, 2], собственно и образуют основу рудного вещества. Считается, что никель, медь и кобальт присутствуют в составе этого вещества в сорбированном виде.

Как известно, величины средних содержаний рассматриваемых элементов в составе валовых проб корок и конкреций зависят от соотношения двух структурно и химически разнотипных составляющих рудного вещества, условно названных Р. Соремом и Р. Фьюксом кристаллической и аморфной фазами [3]. Фазы уверенно различаются по коэффициенту отражения и наличию или отсутствию “эффекта волнистого погасания”. В структуре конкреций рудные фазы пространственно фракционированы и обособляются в виде циклично чередующихся индивидуальных микрослоев. Рудное вещество корок преимущественно представлено его аморфной составляющей, а кристаллические фазы имеют здесь резко подчиненное значение.

Рудное вещество каждой из фаз характеризуется строго индивидуальными текстурно-структурными признаками, минеральным и химическим составом. Микрослой, сложенный кристаллической фазой рудного вещества, имеют светло-серый цвет, коэффициент отражения от 20 до 25% и отличаются оптической анизотропией рудного агрегата. Текстуры этого агрегата преимущественно объемно-дендритовые или массивные. В его минеральном составе пре-

обладают 10-Å гидроксиды марганца: бузериты и смешанослойные асболан-бузериты. Химический состав характеризуется наиболее высокими концентрациями марганца (в среднем около 39%) и крайне низкими железа (в среднем 1.75%).

Отличия микрослоев, представленных аморфной фазой рудного вещества, заключаются в их более темном (от серого до темно-серого) цвете, относительно пониженном значении коэффициента отражения (от 16 до 19%), изотропном характере оптических свойств. Текстуры рудного агрегата столбчатые, компактные, реже тонкослоистые фестончатые. Минеральный состав определяется сочетанием вернадита, гётита и феррооксигита [4]. Содержания железа и марганца в составе аморфной фазы рудного вещества, изменяясь в широких пределах (от 10 до 20%), характеризуются сопоставимыми величинами.

Как видно из табл. 1, представляющей результаты выполненных нами микронзондовых определений кобальта, никеля и меди в составе рудного вещества корок и конкреций рудных провинций Тихого океана, разброс содержаний данных элементов достаточно широк. При этом, однако, отчетливо устанавливается, что диапазоны изменчивости содержаний каждого из элементов в составе различных фаз рудного вещества закономерно смещены друг относительно друга, а величины их средних содержаний существенно различаются.

Характер упомянутых расхождений определенно указывает на то, что кристаллическая фаза рудного вещества в сравнении с аморфной значительно обогащена никелем и медью (в среднем в 3.6 раза), но примерно во столько же раз обеднена кобальтом. Причем в ряде примеров максимальные содержания никеля и меди в составе рудного вещества кристаллической фазы, а кобальта в составе аморфной достигают таких значений (соответственно 3.82, 5.08 и 3.05%), что позволяют предполагать существование не только сорбированных, но и самостоятельных минеральных форм этих элементов.

*Научно-исследовательский и проектный институт геофизических методов разведки океана, Геленджик Краснодарского края*

*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Москва*

**Таблица 1.** Средние содержания рудных элементов (%) в составе кристаллических и аморфных фаз рудного вещества по результатам микрозондовых исследований

Элемент	Конкреции зоны Кларин-Клиппертон (объем выборки: 49)			Корки Магеллановых гор (объем выборки: 82)		Корки поднятия Маркус-Уэйк (объем выборки: 68)	
	валовый состав	кристалли- ческая фаза	аморфная фаза	валовый состав	аморфная фаза	валовый состав	аморфная фаза
Mn	27.68	39.27	24.48	18.75	20.86	20.95	25.11
Fe	5.98	1.75	10.06	14.57	17.06	15.28	15.33
Ni	1.32	1.64	0.45	0.42	0.52	0.48	0.43
Cu	1.07	1.37	0.38	0.12	0.23	0.14	0.13
Co	0.22	0.08	0.28	0.48	0.50	0.53	0.53

В рамках первого этапа исследований, осуществляемых нами с целью проверки такого предположения, была предпринята попытка обнаружения собственных минералов кобальта. Изучались образцы железо-марганцевых конкреций из рудной зоны Кларин-Клиппертон и кобальтоносных марганцевых корок с гайота ИОАН, принадлежащего цепи Магеллановых гор Тихого океана.

Поскольку минералы железо-марганцевых образований тонкодисперсны и плохо раскристаллизованы, а содержания микропримесных фаз в них ниже порога обнаружения рентгенофазовым анализом, в качестве основного метода исследований применялась электронная микроскопия с микродифракционной диагностикой минеральных выделений. Исследования проводились в лабораториях ВИМС при помощи просвечивающего электронного микроскопа "Tesla BS-540" методом ступенчатых угольных реплик, рентгеноспектральной приставки микроскопа "ЭММА-2", а также электронно-зондовых микроанализаторов JXA-5 (Geol) и CamScan.

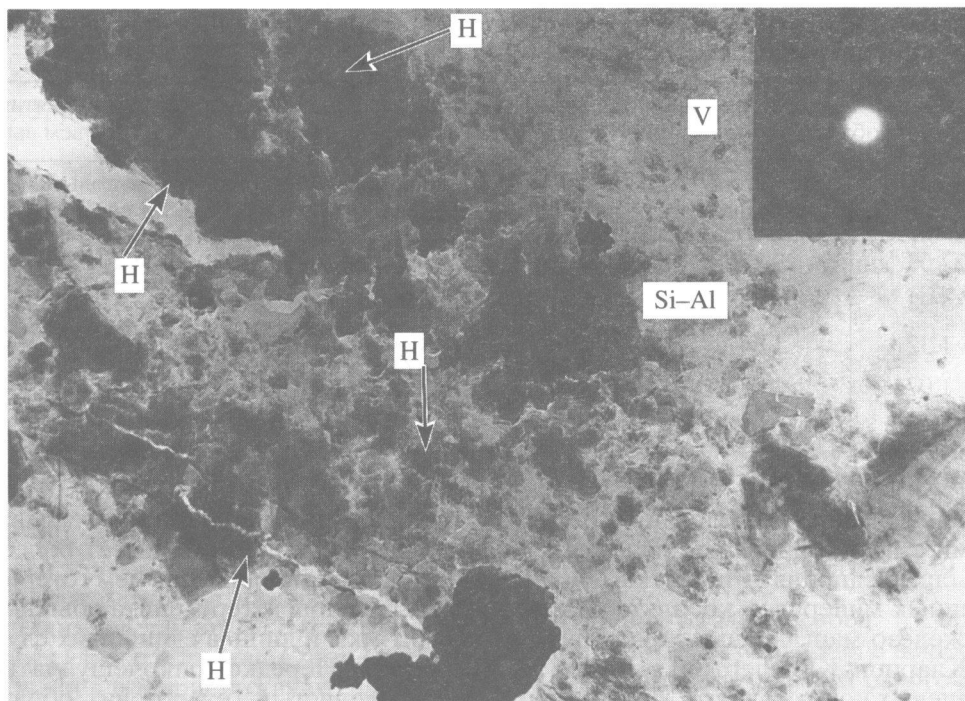
В результате выполненных исследований впервые в железо-марганцевых корках и конкрециях, помимо известного Со-асболана, удалось выделить собственные минералы кобальта – гетерогенит и сульфидные минералы группы линнеита (линнеит, зигенит, полидимит, карролит) и группы пирита (каттьерит).

Диагностированный микродифракционно гидроксид кобальта гетерогенит (СоООН) образует обильную тончайшую сыпь на поверхности чешуйчатого вернадита. Эти минералы всегда находятся в тесном сростании, поэтому на микродифрактограммах (МДК) присутствуют отражения от двух фаз. Гетерогенит характеризуется тонкими интенсивными кольцевыми отражениями с межплоскостными расстояниями  $d_{002} = 4.38 \text{ \AA}$ ;  $d_{100} = 2.47 \text{ \AA}$ ;  $d_{102} = 2.14 \text{ \AA}$  и  $d_{104} = 1.65 \text{ \AA}$ , а вернадит – слабыми диффузными кольцами  $d_{100} = 2.45 \text{ \AA}$ ;  $d_{110} = 1.41 \text{ \AA}$ .

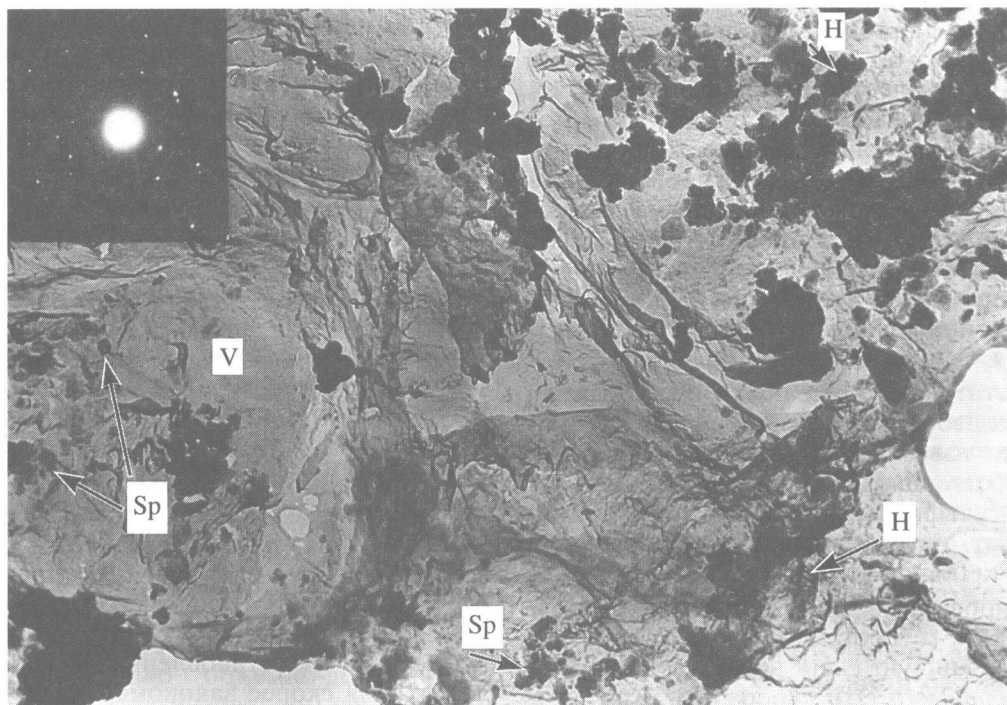
Характер колец на МДК указывает на то, что вернадит, как правило, имеет более низкую степень раскристаллизации, чем гетерогенит. Размеры выделений гетерогенита обычно не превышают 0.1 мкм и лишь в единичных случаях достигают 1 мкм. Нередко тонкочешуйчатый вернадит и мелкозернистый гетерогенит образуют агрегат, формирующий сферолиты основной рудной массы. В этой массе отмечаются микровключения тодорокита, гётита, маггемита. Иногда гетерогенит образует обильную мелкую сыпь на поверхности комковатых агрегатов вернадита и слоистых алюмосиликатов, вероятно, глинистых минералов (рис. 1). На МДК наблюдаются два очень близких кольца:  $d = 4.45 \text{ \AA}$ , соответствующего слоистому алюмосиликату, и  $d = 4.39 \text{ \AA}$ , характерному для гетерогенита. В редких случаях в таком агрегате по МДК устанавливается минерал из группы карбонатов (скорее всего кальцит). Отмечен также случай, когда в массивном агрегате фосфоферрита, наряду с апатитом, формирующим фосфатную часть железо-марганцевых корок, заключены сферолиты плохо раскристаллизованного вернадита, а тонкозернистый агрегат гетерогенита и гематита заполняет интерстиции между ними.

Гетерогенит (синонимы стениерит, трансвалит) – типичный минерал зон окисления, возникающий по кобальтовым карбонатам и сульфидам, в том числе линнеиту (нередко транзитом через сферокобальтит). Чаще всего ассоциирует с псиломеланом, лимонитом, малахитом [5, 6]. Из этого следует, что установленная нами минеральная ассоциация скорее закономерна, чем уникальна. И именно такую ассоциацию следовало целенаправленно искать в океанских кобальтоносных марганцевых рудах.

Обнаруженные сульфиды кристаллохимической группы линнеита: линнеит –  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , зигенит –  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ , полидимит –  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , карролит –  $\text{Cu}(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{S}_4$  и группы пирита: каттьерит –  $\text{CoS}_2$  образуют мелкозернистую вкрапленность в вер-



**Рис. 1.** Тонкозернистые землистые примазки гетерогенита (H) на чешуйках слоистого алюмосиликата (Si-Al) и вернадита (V). На врезке МДК гетерогенита. ПЭМ. 13500 $\times$ .



**Рис. 2.** Тонкозернистые гетерогенит (H) и сульфиды группы линнеита (Sp) в сферолитах, сложенных вернадитом (V). На врезке комбинированная МДК линнеита и вернадита. ПЭМ. 35000 $\times$ .

надите и на поверхности агрегатов глинистых минералов, органического вещества, иногда ассоциируют с тодорокитом. Сульфиды представлены плотными изометричными включениями, сход-

ными по размеру с гетерогенитом (рис. 2). Диагностика их проводилась микродифракционно. Сульфиды группы линнеита принадлежат к кристаллохимической группе шпинели, но в отличие

от собственно шпинели,  $d_{220} = 3.5 \text{ \AA}$ , а не  $2.9 \text{ \AA}$ . Элементный состав не определялся.

Кобальт и никель в минералах группы линнеита изоморфно взаимно замещают друг друга в разных пропорциях. В других случаях кобальт в различных долях может замещаться медью и железом. Изоморфизм в группе столь велик, что крайние члены ряда обычно не идентифицируются [7, 8]. В каттерите кобальт также изоморфен с никелем и железом. Вместе с каттеритом и в сходных формах выделения был идентифицирован и другой минерал группы пирита – сульфид марганца гауерит  $\text{MnS}_2$ . Этот минерал обладает несколькими отличающимися параметрами структуры и существенный изоморфизм в нем не отмечался. В ряде случаев у гауерита и каттерита отчетливо просматривается кубический габитус.

Как удалось установить, в распределении кобальтовой минерализации просматривается отчетливая закономерность. В кристаллических фазах рудного вещества, где присутствует широкий спектр железо-марганцевых минералов, таких как асболан, бузерит, вернадит, тодорокит, пиролюзит и другие, кобальт, как правило, изоморфно входит в асболан в качестве межслоевых катионов. Можно предположить также его дислокацию в каналах минералов туннельной структуры. В аморфных фазах рудного вещества, при монотонном гётит-ферроксицит-вернадитовом составе, формируются собственные кобальтовые минералы. Здесь следует отметить, что кристаллические фазы в конкрециях абиссальных котловин обеднены кобальтом, а в корках подводных гор их доля весьма невелика, поэтому наличие собственно кобальтовых минералов в аморфных фазах приобретает особо важное звучание.

Очевидно, что повышенные концентрации цветных и редких металлов, если они локализованы в сорбированных формах, в принципе не являются

свидетельством повышенных концентраций компонентов в среде минералообразования, поскольку в первую очередь зависят от сорбционной емкости и селективности сорбента. Когда же подобные концентрации материализуются в минеральных формах, об исходных повышенных содержаниях можно судить гораздо более уверенно, что, в свою очередь, требует рассмотрения проблемы дополнительных источников поступления рассматриваемых металлов.

В связи с этим неслучайным представляется максимальное обогащение кобальтом именно железо-марганцевых корок, поскольку они преимущественно развиты в пределах вулканогенных структур океанского дна, возникающих в результате активного проявления внутриплитного базальтового магматизма, который, как известно, является одним из важнейших источников этого металла.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burns R.G., Burns V.M.* In: Marine Manganese Deposits. Amsterdam: Elsevier, 1977. P. 185–248.
2. *Кронен Д.* Подводные минеральные месторождения. М.: Мир, 1982. 392 с.
3. *Sorem R., Fewkes R.* Manganese Nodules. Research Data and Method of Investigation. N.Y.; L.: Plenum, 1979. 722 p.
4. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А.* Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
5. *Ramdohr P.* The Ore Minerals and Their Intergrowths. N.Y.: Pergamon, 1997. V. 2. 1205 p.
6. *Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Фрондель К.* Система минералогии. М.: Мир, 1966. Т. 3. 430 с.
7. Минералы. Справочник. Т.1. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 617 с.
8. Минералогическая энциклопедия. Л.: Недра, 1985. 512 с.