КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 1, с. 144–152

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

УДК 538.911

НАЧАЛЬНЫЕ ЭТАПЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК НА ДНЕ МИРОВОГО ОКЕАНА

© 2024 г. А. А. Новакова[1,*], С. И. Панфилов[1], В. В. Авдонин[1], Е. А. Жегалло[2]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2]*Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН, Москва, Россия*

**E-mail: Novakova.alla@gmail.com*

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.
После доработки 10.01.2023 г.
Принята к публикации 18.01.2023 г.

Неразрушающий послойный химический и фазовый анализ железомарганцевой корки (возрастом 60 миллионов лет), извлеченной с глубины 1200 м поднятия Магеллановых гор в Тихом океане, проведен с помощью рентгеновского флуоресцентного и дифракционного методов. Морфология корки изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Это позволило оценить вклады различных океанических источников железа и марганца в процесс образования корки и предложить механизм ее формирования.

DOI: 10.31857/S0023476124010218, **EDN:** settju

ВВЕДЕНИЕ

Железомарганцевые корки – тип полезных ископаемых, представляющих собой сплошные относительно тонкие (10–40 см) покровы, залегающие на склонах подводных гор вулканического происхождения. В среднем возраст корок достигает нескольких десятков миллионов лет. Впервые корки были обнаружены и подняты на борт судна “Челленджер” в 1873 г. во время первой в мире морской научной экспедиции в Тихом океане. Однако в то время исследования корок ограничивались только химическим анализом. Было выявлено, что химический состав корок по количеству обнаруженных в них металлов разительно отличается от состава различных донных осадков. На данный момент подтверждено, что корки могут служить источником более 70 элементов периодической системы, их основными компонентами являются Mn (21–23%), Fe (5–27%), Co (0.5–0.6%), Ni (0.4–0.5%), Cu (0.1–0.2%). Железо и марганец присутствуют в корках в виде оксидов и гидроксидов. Также корки обогащены рядом таких металлов, как Pt, Pb, As, Bi, V, P, Ti, Nb, Ta, Te, Sr, Th, U, Y, Zr и редкоземельные элементы [1, 2].

Перед исследователями железомарганцевых корок всегда стояли два вопроса:

– откуда поступают колоссальные массы марганца и железа к местам образования корок?

– каков механизм формирования корок, так сильно отличающихся от обычных донных отложений?

За все время исследования корок существовало несколько концепций образования этих сложных покровов. До середины XX века господствовала *концепция гидрогенного оруденения*, т.е. осаждения металлов из толщи океанской воды, базирующаяся на том, что поступление вещества из различных источников в водную толщу океана динамически уравновешивается их удалением в донные отложения, таким образом сохраняется стабильный солевой состав океанской воды. Однако модельные эксперименты и реальные наблюдения не выявили осаждения достаточного количества железа и марганца на дно океана. Во второй половине XX в. в качестве основных поставщиков металлов для формирования оксидных железомарганцевых руд стали рассматриваться извержения подводных вулканов, мантийные флюидные потоки и поствулканическая гидротермальная деятельность. На основании этих исследований был выделен *вулканогенно-осадочный тип оруденения*, тоже не до конца объясняющий наличие такой большой концентрации Fe и Mn именно в исследуемых корках.

На рис. 1 приведена схема, на которой представлены все возможные источники металлов, вносящие свой вклад в формирование железомарганцевых корок на дне океана.

Только к концу 1990-х гг. усилиями морских геологов, микробиологов и микропалеонтологов была разработана и обоснована *биологическая концепция оксидного железомарганцевого рудогенеза*

Рис. 1. Схема источников металлов для формирования железомарганцевых корок.

[3, 4]. Согласно этой концепции корки следует рассматривать как продукты жизнедеятельности бактериальных сообществ, способных окислять двухвалентные соединения железа и марганца (приносимые к месту осаждения корки от очага вулканического извержения гидротермальными течениями) и осаждать наноразмерные оксиды металлов внутри и на поверхности клеток, а также внутри образуемых ими биопленок. Именно этот процесс в совокупности с последующей минерализацией приводит к накоплению в месте образования корки оксидов железа и марганца. Такие образования являются рудными компонентами корок. Эта концепция была экспериментально подтверждена методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) [5].

В матриксе биопленок присутствует значительная концентрация полисахаридов, имеющих отрицательный заряд. Благодаря этому катионы металлов, приносимые к месту образования корок гидротермальными течениями, способны аккумулироваться на поверхности внеклеточного полимерного матрикса, образуя прочные комплексы. Этими процессами можно объяснить механизм обогащения железомарганцевых корок различными металлами [5, 6].

Цель настоящей работы – получение информации о механизме формирования железомарганцевой корки на основе экспериментальных данных о химическом составе, структуре и морфологии трех слоев, лежащих в ее основании, и попытка оценить вклады различных океанических источников железа и марганца в этот процесс.

В работе приведены результаты исследования железомарганцевой корки, извлеченной с глубины поднятия 1200 м с Магеллановых гор в Тихом океане.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец корки толщиной 15 см был вырезан из массива вместе с частью базальтовой основы, на которой она образовалась (рис. 2). Без нарушения целостности корки послойно с помощью неразрушающих физических методов (рентгенофлуоресцентного анализа (**РФлА**) и рентгенодифракционного) был исследован ее химический и фазовый состав. Для подробного изучения возможных механизмов образования рудоносного слоя были выбраны три различающихся по цвету и лежащих в основании корки нижних слоя: базальт, кора выветривания базальта и первый рудоносный слой

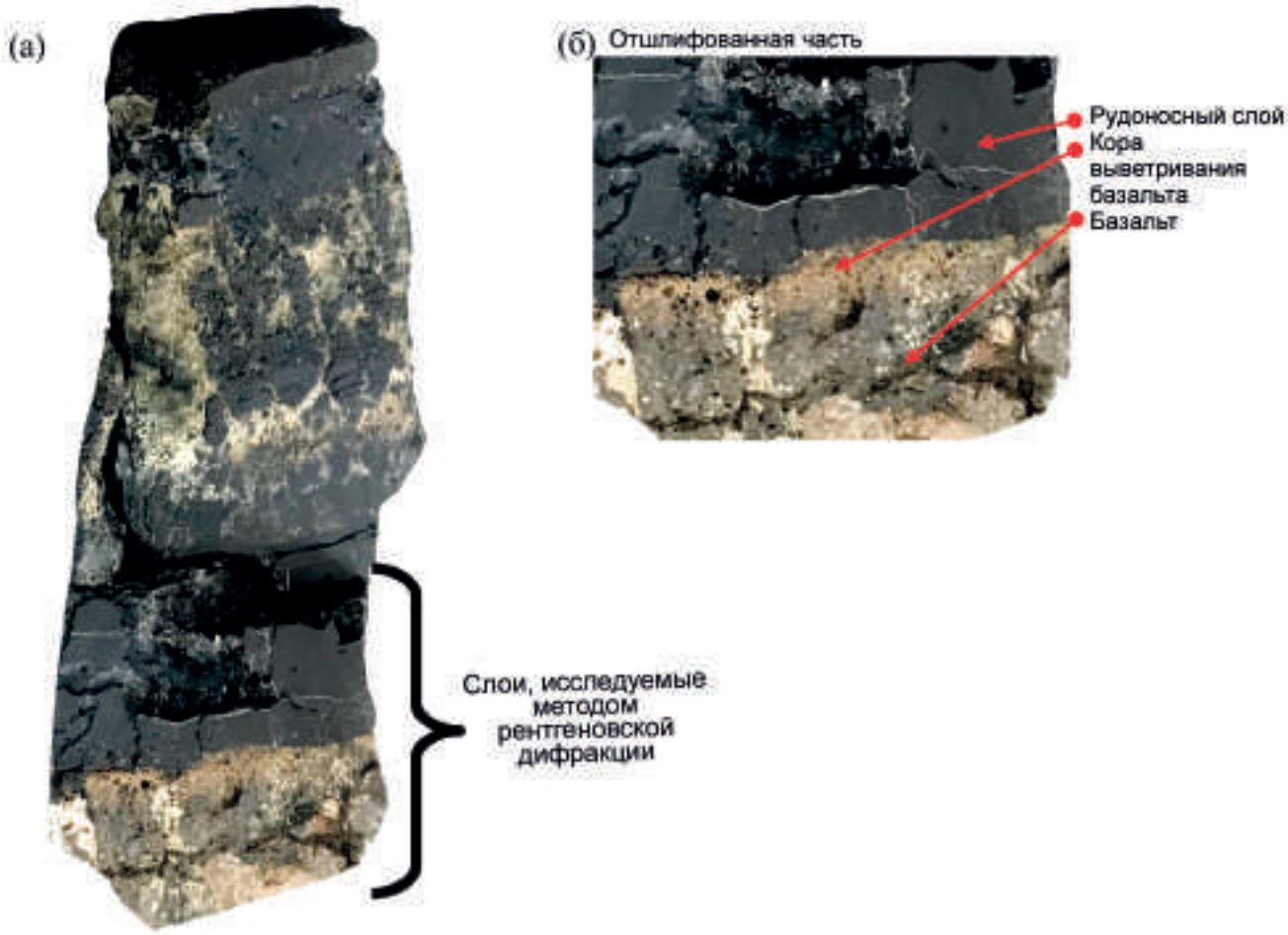

Рис. 2. Разрез исследуемого образца железомарганцевой корки (а) и выделенный для ее исследования фрагмент (б).

(рис. 2). Для проведения неразрушающих рентгеновских анализов была отделена и отшлифована нижняя часть корки, содержащая эти слои (рис. 2б).

Для исследования морфологии рудоносного слоя изучаемой железомарганцевой корки использовали СЭМ. Эксперименты проводили на микроскопе TE SCAN VEGA с термоэмиссионным вольфрамовым катодом и максимальным увеличением $\times 10^6$.

Для проведения съемки из рудоносного слоя корки были выделены и размещены в камере микроскопа на специальной вращающейся подставке осколки миллиметровых размеров. Это позволило получить изображения поверхности разреза корки с высоким пространственным разрешением, что дает возможность судить о ее морфологии.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В процессе микроскопических исследований в рудоносном слое обнаружены (рис. 3а, 3б) строматолиты – столбчатые структуры, представляющие собой стопки минерализованных бактериальных матов. Как известно [5, 7, 8], бактериальные маты являются агломератами минерализованных бактериальных пленок, заполненных бактериями и продуктами их жизнедеятельности – наноразмерными оксидами железа и марганца.

При увеличении разрешения микроскопа на поверхностях строматолитов стали видны (рис. 3в, 3г) бактериальные маты и минерализованные в них нитчатые бактерии, а также следы цианобактерий.

Иногда на поверхностях бактериальных матов наблюдаются россыпи хорошо окристаллизованных микрокристаллов аппатита вулканогенного происхождения (рис. 3д), некоторые кристаллы уже частично погружены в поверхность. На поверхностях других микрокристаллов (рис. 3е) уже закрепились бактериальные пленки и начали образовываться новые бактериальные маты.

Послойный РФлА корки проводили с помощью уникального портативного анализатора

SciApsX-200 (Rh-анод, кремниевый дрейфовый детектор Amptek, диаметр рентгеновского пучка – 3 мм, позволяющий делать поточечный химический анализ вдоль каждого исследуемого слоя образца). На рис. 4 представлены анализатор SciApsX-200 и его дисплей.

Для неразрушающего анализа с помощью рентгенфлуоресцентного анализатора и рентгеновского дифрактометра в каждом слое образца выбирали участок поверхности, исходя из размеров пятна засветки во всем диапазоне углов от рентгеновского пучка дифрактометра. Встроенная в анализатор SciApsX-200 камера позволяет получать видеоизображение анализируемого участка образца и точно определять точку замера рентгеновского спектра. Вдоль поверхности каждого исследуемого участка проведены поточечные замеры рентгеновских спектров, на основании которых, используя встроенное в анализатор математическое программное обеспечение, проведен послойный химический анализ образца и определен полный элементный состав слоев, содержащий 18 химических элементов. Его результаты приведены в табл. 1, где дано усредненное процентное содержание элементов всех точек замера по всем трем слоям.

Как видно из таблицы, *в слое базальта* доминируют фосфор и кремний, наблюдается значительное содержание железа (почти 20%), при этом марганца очень мало (1.12%).

В слое коры выветривания процентное содержание Mn возрастает в 30 раз, а Fe – в 2 раза, что можно объяснить следующим образом. В результате тектонической и вулканической деятельности в базальтовом слое образуются каналы выхода на поверхность (в слой коры выветривания) обломков различных минералов, в том числе содержащих Fe и Mn. Бактерии, живущие в плавающих пленках гликокаликса, закрепляются на обломках минералов, захватывают, окисляют и перерабатывают необходимые им Fe и Mn. Продукты своей жизнедеятельности в виде наногидроксидов Fe и Mn бактерии откладывают в пленки вокруг себя. В результате размножения бактерий образуются пачки пленок – растущие бактериальные маты, которые в пределах свободного пространства между осколками минералов превращаются в столбцы – строматолиты (рис. 3а, 3б). Таким образом, в отличие от сплошного массива минералов слоя базальта в слое коры выветривания образуется смесь из обломков минералов и бактериальных матов, заполненных нанооксидами железа и марганца. В результате железо и марганец накапливаются в слое коры выветривания миллионы лет, а не смываются подводными течениями как в обычных донных осадках. Процентное содержание фосфора и кремния, так же как других элементов, в коре выветривания значительно снижается.

Таблица 1. Усредненное процентное содержание химических элементов по всем слоям корки

	Слой базальта,%	Кора выветривания базальта,%	Рудоносный слой,%
Al	9.62	3.19	1.71
Bi	0.00	0.00	0.02
Cr	0.01	0.06	0.02
Cu	0.09	0.59	0.95
Fe	19.61	40.18	29.54
Mg	0.75	0.84	1.01
Mn	1.12	32.61	49.57
Mo	0.00	0.13	0.25
Nb	0.01	0.04	0.02
Ni	0.07	1.10	1.85
P	33.45	3.84	7.16
Pb	0.03	0.82	0.79
Si	31.54	10.72	3.64
Ti	3.22	4.20	2.07
V	0.12	0.35	0.34
W	0.00	0.01	0.03
Zn	0.08	0.41	0.35
Zr	0.13	0.49	0.47

В *рудоносном слое* процентное содержание Mn продолжает расти до 40%, а содержание Fe несколько снижается, но остается значительным (30%). По-видимому, внешние условия в этот период сложились так, что Mn-окисляющим бактериям в данной области океана было комфортнее, чем Fe-окисляющим.

После проведения РФлА образец помещали на специально изготовленную в лаборатории приставку к дифрактометру, позволяющую удерживать массивный образец (рис. 2б) на нужной высоте и юстировать его положение. Рентгенодифракционные эксперименты проводили на дифрактометре PANalytical Empyrian с вертикально расположенным гониометром. Неподвижный образец помещали в центре вертикальной плоскости гониометра. Эксперимент проводили в θ–θ-геометрии при синхронном движении детектора PIXcel-3D и керамической рентгеновской трубки по гониометрической окружности. Дифрактограммы были получены при CuK_α-излучении. Съемку проводили в режиме 30 кВ и 49 мА в интервале углов 2θ от 5° до 100° с шагом 0.026°, время съемки каждого образца – 5.5 ч.

Используя возможности необычной геометрии дифрактометра и фокусируя рентгеновский пучок

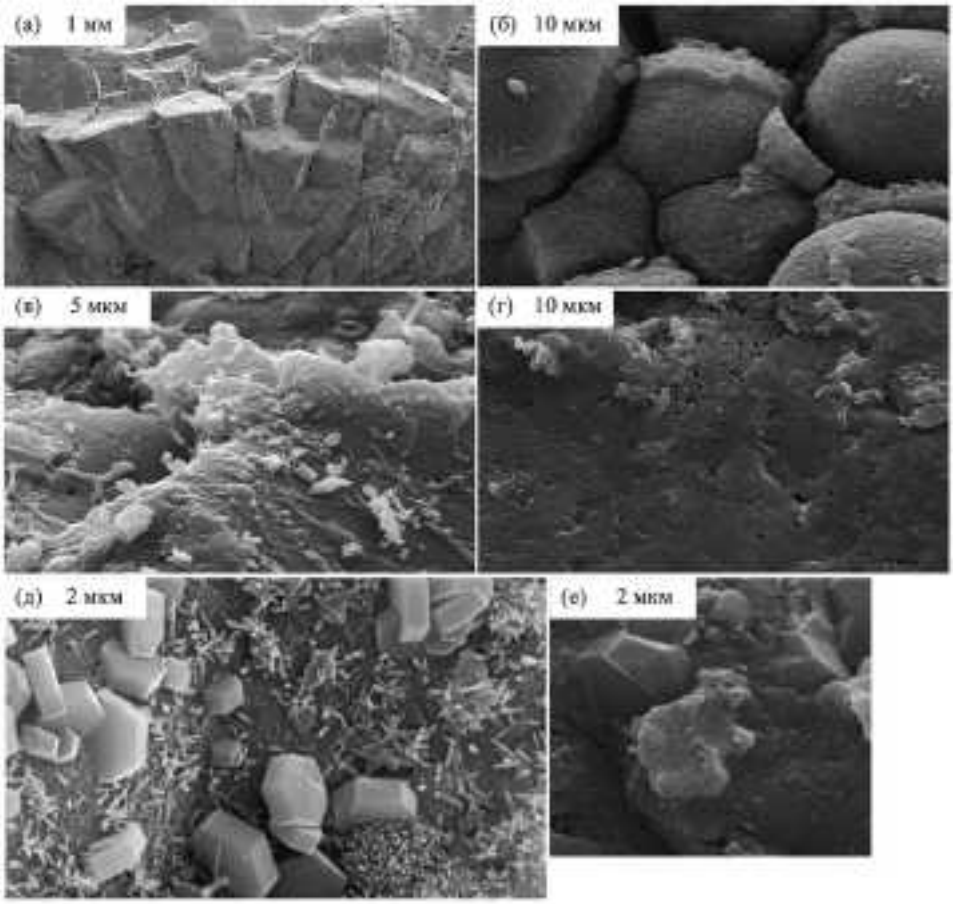

Рис. 3. СЭМ-изображения рудоносного слоя корки: строматолиты (а, б), нитчатые бактерии на поверхности бактериального мата (в), следы цианобактерий (г), микрокристаллы апатита на поверхности мата (д), бактериальная пленка, закрепившаяся на поверхности микрокристалла апатита (е).

Рис. 4. Внешний вид рентгенофлуоресцентного анализатора SciApsX-200.

на каждый слой железомарганцевой корки, были сняты дифрактограммы и проведен неразрушающий послойный фазовый анализ.

Расчет дифрактограмм и фазовый анализ проводили с помощью программы HighScorePlus (описывалась форма линий, учитывались их ширины и интенсивности), входящей в пакет программного обеспечения, прилагаемый к дифрактометру. Фазовый анализ проведен с использованием базы данных ICDD.

Как видно из рис. 5, эти дифрактограммы невероятно сложны – они содержат очень большое количество рефлексов разной ширины. Осуществить количественный фазовый рентгеновский анализ этих образцов невероятно трудно, так как они содержат много минералов разной степени окристаллизованности, а также много нанооксидов.

На дифрактограммах рис. 5 отмечены рефлексы, отвечающие минералам, имеющим в своем составе Fe и Mn, штриховкой обозначены области, соответствующие наноразмерным, плохо окристаллизованным слоистым минералам марганца. Все остальные обнаруженные в корке минералы описаны в тексте ниже.

В *слое базальта* (рис. 5а) анализ рефлексов дифрактограммы показал наличие 12 различных минералов, из которых лишь три содержат Fe или Mn.

Основной минеральной фазой в базальте является карбонат-апатит ($Ca_{9.55}(PO_4)_{4.96}(CO_3)_{1.283}F_{1.96}$). В этом слое также обнаружены минералы, содержащие Si: кварц (SiO_2), цеолит ($Me_{x/n}[Al_xSi_yO2_{(x+y)}] \times \times zH_2O$) и кеатит ($SiO_2$ тетрагональная фаза), объясняющие данные РФлА по этим элементам.

Значительное количество Al и Ti в базальтовом слое обусловлено наличием минеральных фаз селитанита (Al_2SiO_5), берлинита ($Al(PO_4)$), фосфата алюминия ($Al(PO_4)$) и рутила (TiO_2). Уширенные пики на малых углах (5°–25°) указывают на присутствие в базальте аморфного графита.

Железосодержащие фазы представлены магнетитом (Fe_3O_4) и титаномагненитом (Fe_2TiO_4) (~5%). На углах 35°–37° и 63°–67° на рентгенограмме выделена штриховкой марганецсодержащая фаза – вернадит ($(MnO_2)(Mn,Fe,Ca)(O,OH)_2 \times nH_2O$) (~6%).

В *слое коры выветривания* (рис. 5б) число минеральных фаз сократилось до трех. Остались карбонат-аппатит, кварц и рутил. Кроме того, выделены десять различных ультрадисперсных оксидов и гидроксидов Fe и Mn, им соответствует замеченный в данных РФлА скачок процентного содержания Fe и Mn в этом слое. На дифрактограмме слоя наблюдаются существенное увеличение площади пиков марганецсодержащих минералов, выделенных штриховкой на углах 35°–37° и 63°–67°, и появление широкого и интенсивного пика на малых углах (6°–12°). Эти изменения в интенсивностях рефлексов марганецсодержащих фаз по сравнению с рефлексами слоя базальта (рис. 5а) обусловлены образованием новых высокодисперсных слоистых марганецсодержащих минералов: тодорокита ($(Mn,Mg,Ca,Ba,K,Na)_2Mn_3O_{12} \times 3H_2O$ и неустойчивого бузерита ($Na_4Mn_{14}O_{27} \times 21H_2O$) [9]. Их образование объясняется деятельностью марганецокисляющих бактерий.

Наличие среди выделенных на дифрактограмме наноразмерных фаз гетита(α-FeO(OH)) и гематита(Fe_2O_3) свидетельствует о том, что процессы, происходящие в коре выветривания базальта на морском дне и в коре выветривания базальтов на Земле, аналогичны [10, 11].

В *рудоносном слое* (рис. 5в) минеральные фазы представлены только карбонат-апатитом вулканогенного происхождения (микрокристаллы размером 1–1.5 мкм по данным СЭМ).

Наблюдаемое на дифрактограммах дальнейшее увеличение интенсивности выделенных рефлексов объясняется количественным нарастанием всех ранее выделенных гидроксидных фаз марганца и образованием бузерита-II – структурной модификации бузерита, в которой вакансии в слоях распределены цепочками [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ изменений химического и фазового состава от слоя к слою железомарганцевой корки позволяет предположить механизм ее образования и роста. Схематически этот механизм представлен на рис. 6.

После нарушения целостности слоя базальта в силу тектонической и вулканической активности происходят обнажение и разлом пород, содержащих железо и марганец, необходимые бактериальным сообществам для жизнедеятельности. Отметим, что по полученным экспериментальным данным из слоя базальта при нарушении его структуры к месту образования корки поступает меньше 20% железа и минимальное количество марганца (1%).

Обнаружив эти элементы, бактерии прикрепляются пленками гликокаликса к кристаллическим обломкам минералов и начинают функционировать – окислять доступные им двухвалентные железо и марганец. С течением времени бактерии, принадлежащие различным колониям, накапливают внутри и вокруг себя в гликокаликсе биопленок огромное количество продуктов жизнедеятельности – одни в виде нанооксидов железа, другие – оксидов марганца. Начинаются процессы создания коры выветривания. Биопленки, создаваемые бактериями, растут одна на другой, образуя

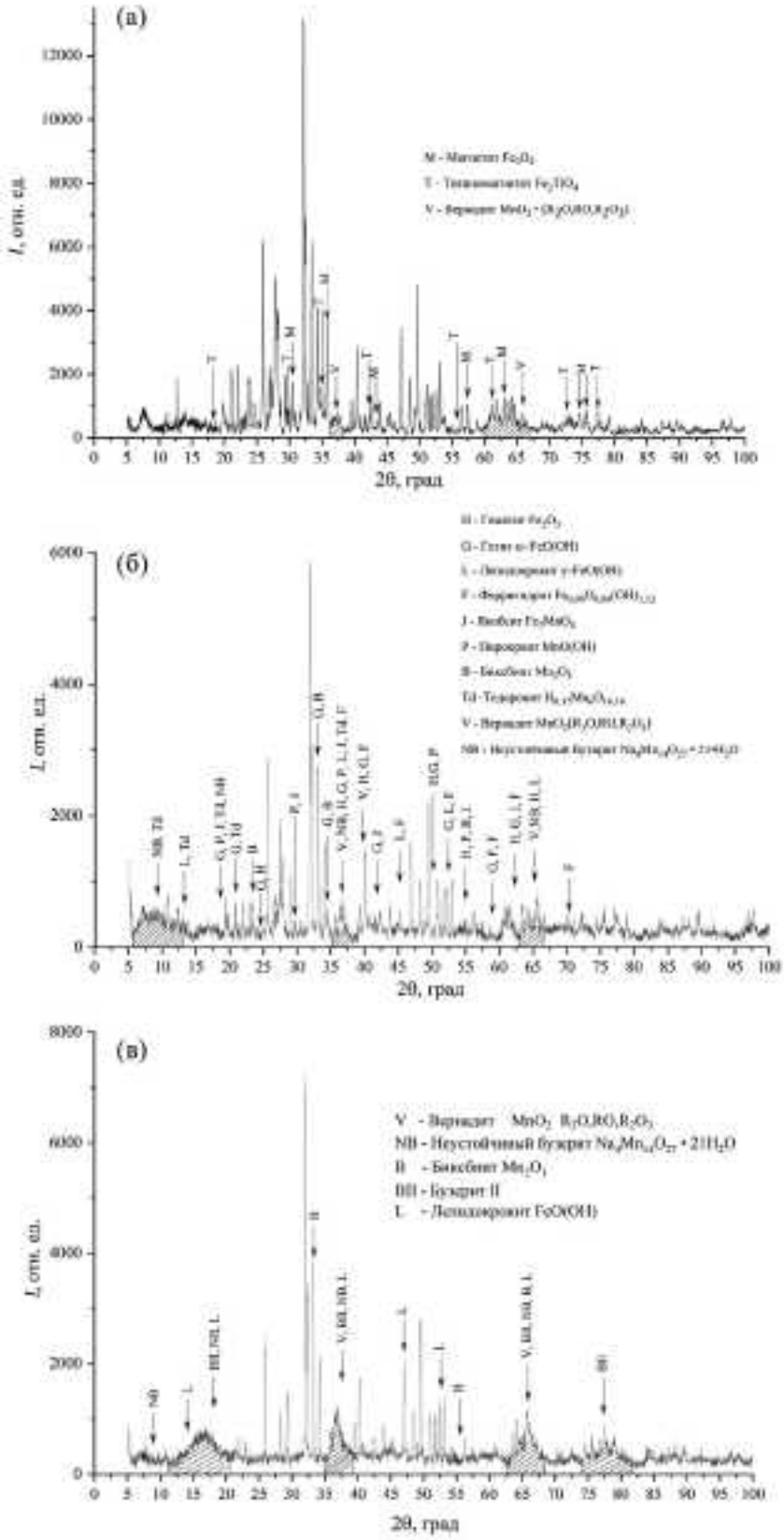

Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых слоев корки: базальта (а), коры выветривания (б), рудоносного слоя (в).

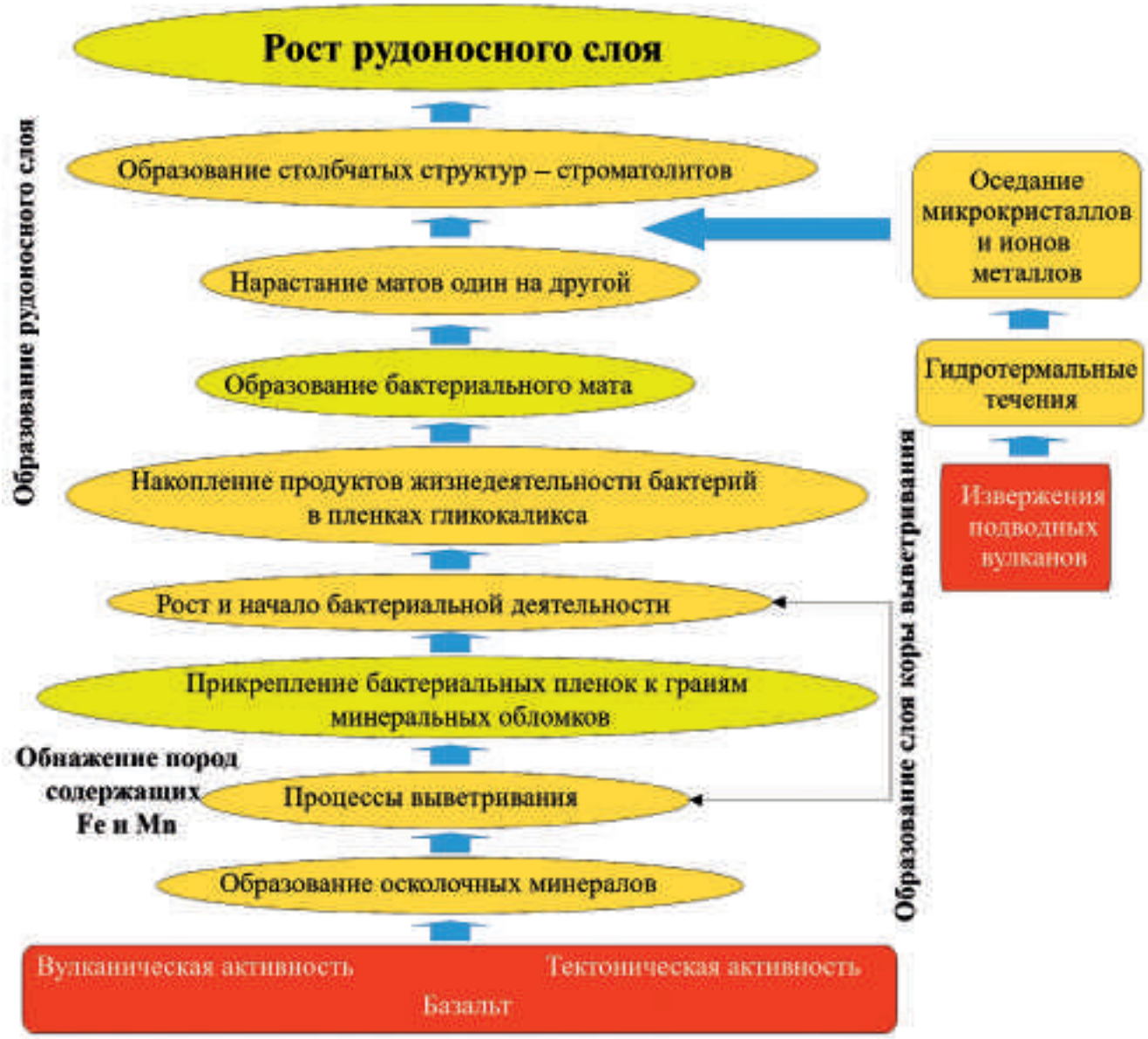

Рис. 6. Схема предложенного механизма образования железомарганцевой корки.

бактериальные маты. Бактериальные маты, в свою очередь, собираются в столбчатые структуры – строматолиты, которые в итоге образуют рудоносный слой. Вначале строматолиты создают рудоносный слой вместе с осколочными минералами базальта, а затем – с принесенными поствулканическими гидротермальными потоками микрокристаллами апатита и других минералов, а также осевшими из этих течений и закрепившимися на биопленках ионами металлов.

Основным источником Fe и Mn (а также других металлов) в корках являются импульсы активности вулканов и гидротермальные потоки.

Дифракционные исследования работы проводились на дифрактометре, приобретенном по Программе развития МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мельников М.Е.* Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУГП ГНЦ “Южморгеология”, 2005. 230 с.
2. *Авдонин В.В., Кругляков В.В., Лыгина Т.Е. и др.* // Оксидные железомарганцевые руды океана: генетическая интерпретация текстур и структур. М.: ГЕОС, 2014. С. 162.

3. *Lovley D.R.* // J. Ind. Microbiol. 1995. V. 14. P. 85. https://doi.org/10.1007/BF01569889
4. *Banfield J.E., Nealson K.H.* // Rev. Mineral. 1997. V. 3. P. 448. https://doi.org/10.1180/minmag.1998.062.5.01
5. *Авдонин В.В., Жегалло Е.А., Сергеева Н.Е.* // Бактериальная природа оксидных железомарганцевых руд мирового океана. М.: ГЕОС, 2019. 283 с.
6. *Sherrell R.M., Field M.P., Ravizza G.* // Cosmochim. Acta. 1999. V. 63 P. 1709. https://doi.org/10/1016/S0016-7037(99) 00182-9
7. *Ким Н.В., Новиков Д.С., Новакова А.А.* // Ученые записки физического факультета МГУ. 2019. № 4. С. 1940502.
8. *Novakova A.A., Novikov D.S.* // Iron Ores. London: IntechOpen, 2021. P. 1. http://dx.doi.org/19.5772/intechopen.98200
9. *Сметанникова О.Г., Франк-Каменецкий В.А.* // Методы дифракционных исследований кристаллических материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1989. С. 100.
10. *Боева Н.М., Жухлистов А.П., Жегалло Е.А. и др.* // Вестн. ВГУ. Сер. Геология. 2016. № 4. С. 1.
11. *Новакова А.А, Должикова А.В., Новиков В.М. и др.* // Кристаллография. 2017. № 6. С. 981. https://doi.org/10.1134/ S1063774517060189