

15. *Grave E. D. et al.* An ^{57}Fe Mossbauer Effect Study of Poorly Crystalline $\square\text{-FeOOH}$ // *Phys. Chem. Minerals*. 1986. V. 13. P. 61–67.

16. *Murad E.* Clays and clay minerals: What can Mossbauer spectroscopy do to help understand them? // *Hyperfine Interactions*. 1998. V. 117. P. 39–70.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ ЖЕЛЕЗИСТО-МАРГАНЦЕВЫХ ОХР СРЕДНЕГО ТИМАНА

Лебедев В.А.¹, Яшинкина А.А.², Землянский В.Н.², Довжикова Е.Л.²

¹ ООО «Геолог-1», Ухта

² Ухтинский государственный технический университет, Ухта; zav_migg@ugtu.net

Первые сведения о возможных промышленных кондициях марганцевых руд с обоснованием теории гипергенного накопления марганца в латеритных разрезах на разведываемых месторождениях Ворыквинской группы связано с массовыми поисками, оценкой и разведкой на Среднем Тимане бокситов девонской латеритной формации с разнообразным комплексом лабораторно-аналитических работ.

В геоморфологическом плане она приурочена к заболоченной, слабо наклоненной к северо-востоку закарстованной равнине с абсолютными отметками 273-320 м, примыкающей по тектоническому уступу к крупному на Тимане выступу фундамента – Четласскому Камню с абсолютными отметками для Тиманского Кряжа 456-471 м [1].

В геологическом строении района участвуют породы средне-рифейского комплекса, образования девонской формации коры выветривания и палеозойские терригенные, вулканогенно-осадочные и карбонатные отложения платформенного чехла, а на площади работ - предположительно и палеоген-неогеновые отложения, повсеместно перекрытые четвертичными осадками. Рифейские и палеозойские толщи пронизаны разновозрастными основными - ультраосновными магматическими образованиями и сопутствующими щелочными метасоматитами (рис. 1).

Рифейский комплекс пород представлен на площади работ метаморфизованными отложениями двух контрастных в литологическом отношении серий: среднерифейской четласской и верхнерифейской быстринской. Они включают:

- - кварциты и кварцито-песчаники четласской серии ($R_2\text{ct}$);
- - глинистые и карбонатно-глинистые породы ворыквинской свиты ($R_3\text{vr}$);
- - карбонатные и глинисто-карбонатные породы ворыквинской и павьюгской свит ($R_3\text{vr-pv}$);
- - филлитовидные, прослоями углистые, слабо известковистые сланцы паунской свиты ($R_3\text{pn}$).

По условиям формирования и локализации переотложенные марганцесные разности относятся к инфильтрационно-карстовым и характеризуются неоднократной мобилизацией и переотложением гидроксидов марганца, железа.

Породы быстринской серии представлены кристаллическими мраморизованными доломитами, нередко полосчатыми, за счет неравномерной примеси глинистых минералов. Гематит встречается также в виде хорошо ограненных кристаллов размером до 0,8 мм, непрозрачной или полупрозрачной красновато-вишневой окраски, лимонитизированной примеси. Наблюдаются скелетные формы кристаллов гематита в доломите (рис. 2).

Измененный, обохренный доломит имеет коричневый цвет в проходящем свете, кавернозную текстуру, с отдельными обособлениями, сложенными минералами марганца размером до нескольких мм (рис. 3).

Отдельное обособление представлено крупнокристаллическим чистым кальцитом, светло-зеленым пластинчатым или радиально-лучистым хлоритом с низкими аномально-синеватыми цветами интерференции. Охристые глины сложены мелкими (менее 0,1 мм) неправильно округлыми обособлениями непрозрачных минералов марганца, сцементированных чешуйчатым агрегатом глинистых минералов, бурых в проходящем свете (рис. 4).

Оксиды и гидроксиды железа представлены минеральными формами, среди которых резко преобладают лимонит, гетит и гематит, как наиболее устойчивые в продуктах коры выветривания. Они образуются на ранних (окислительных) стадиях выветривания и благодаря своим сильным хромоформным свойствам быстро окрашивают выветривающиеся породы в характерные буро-ржавые, красные, вишневые тона. В окислительной обстановке, в зависимости от влажности и температуры среды, гидроксиды железа способны переходить из более водонасыщенного состояния (гидрогетит, лимонит) в свободные устойчивые окислы (гематит), которые часто накапливаются в верхних зонах коры выветривания. Такие сильно железистые панцири (кирасы) с содержанием Fe_2O_3 до 58-65% достигают значительной мощности (3,5-5,0 м) и бронируют профили выветривания от последующей эрозии в современных тропиках. Кирасированные разрезы (42-63% валового железа) локально сохраняются и на Среднем Тимане при рядовых содержаниях железа в бокситах от 18-20 до 32-35% и средних по подсчетным блокам глиноземных руд на месторождениях Ворыквинской группы на уровне 26-28%. Помимо сплошной объемной окраски выветрелых пород, минералы железа дают собственные скопления и выделения разной формы, размеров и строения: от полных псевдоморфоз по

первичным железистым минералам (пириту, магнетиту, ильмениту) до натечных агрегатов, дисперсных корок в порах и пустотах микропрожилков. Стяжения лимонита, гидрогетита, гетита достигают 5-7 см в диаметре, имеют тонкозональное строение и часто перекрыты устойчивой гематитовой корочкой, с поверхности предохраняющей их от разрушения [2, 3].

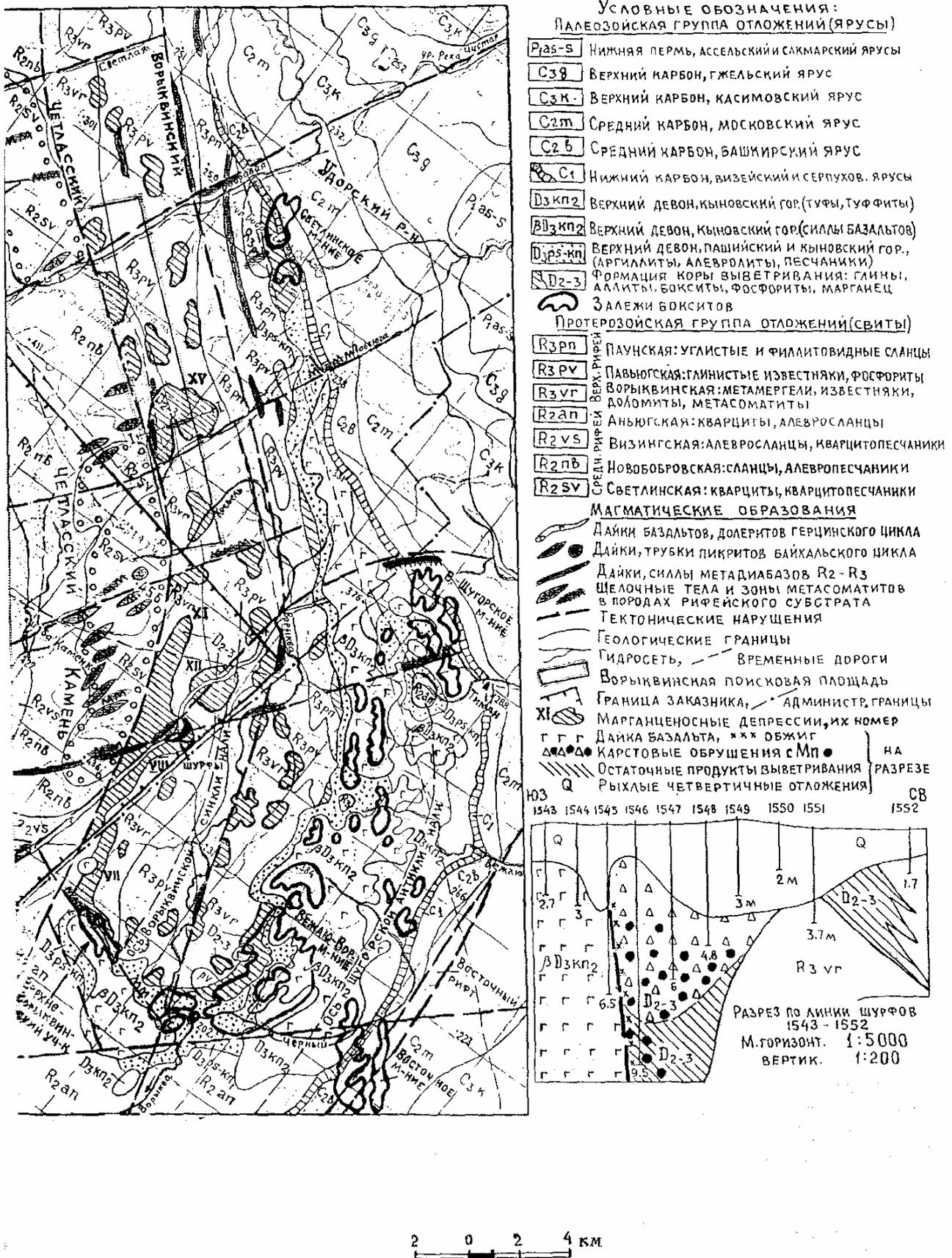


Рис. 1. Обзорная геологическая карта Ворыквинского рудного узла и марганценосных депрессий Среднего Тимана. Масштаб 1:200 000

Гематит, несмотря на широкое распространение в отдельных бокситоносных разрезах, редко переходит в хорошо раскристаллизованное состояние – в дисперсно-микрозернистые массы, прожилки, корки в пустотах с металлическим и полуметаллическим блеском.

Гетит является вторым по распространению железистым минералом девонских бокситоносных кор выветривания и содержит примесь избыточного (свободного) в профиле выветривания глинозема (до 8-12%) и относится к алюмогетиту. Обычны игольчатые и тонкопластинчатые выделения гетита, особенно во вторичных прожилках и в пустотах при размерах кристаллов до 0,3-0,7 см.

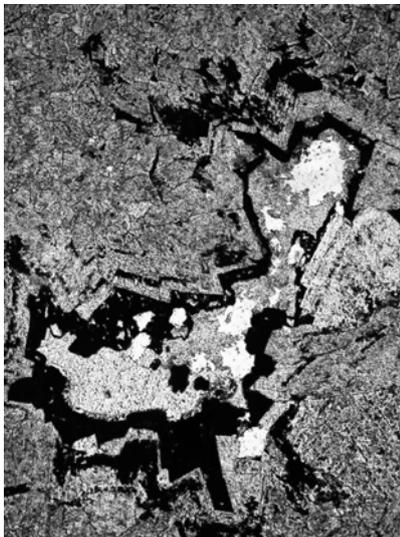


Рис. 2. Шлиф 8к-1-2. Скелетные формы кристаллов гематита. В центре развивается кристаллический кальцит. Ув.25. Без анализатора

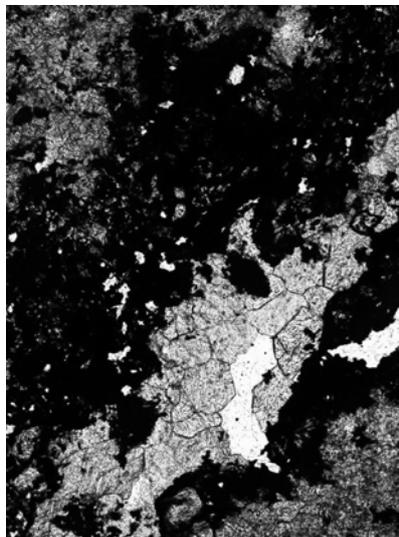


Рис. 3. Шлиф 8к-1-3. Обособление, сложенное кальцитом и минералами марганца. Ув. 25. Без анализатора

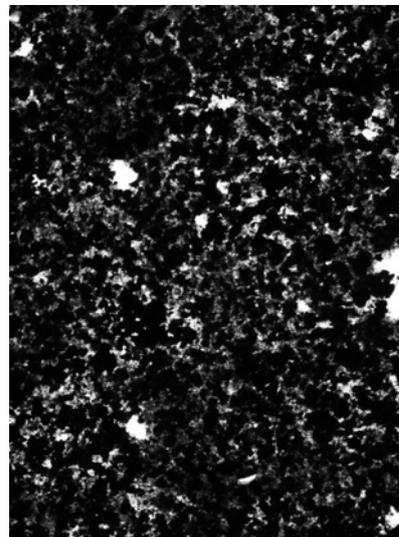


Рис. 4. Шлиф 2к-4. Охристая глина. Ув. 25. Без анализатора

В кристаллических щетках отмечается ассоциация гетита и гематита с кальцитом, анкеритом, сидеритом, которые иногда заполняют межзерновое пространство.

Часто гидроксиды железа подчеркивают зональность переотложенных карбонатов, придавая им контрастность. В зоне окисления углистых сланцев характерно псевдоморфное развитие гетита, гидрогетита и лимонита по пириту – доля псевдоморфоз составляет 40-30% общего содержания железистых гидроксидов. В бокситовой зоне с гидроксидами железа ассоциируют повышенные примеси ванадия, скандия и титана.

Лимонит, как полиминеральный, тонкодисперсный агрегат из смеси оксидов и гидроксидов железа, встречается в кроющих отложениях, вплоть до современных озерно-аллювиальных. Его содержания максимальны в корах выветривания, близко переотложенных обломочно-железисто-глинистых осадках и рассеяны в более молодых отложениях. Лимонит входит часто в основные минералы шлиховых ассоциаций терригенной кровли и представлен крепкими бобовинами и окатанными зернами класса от 0,5 до 2,0-5,0 мм. В рыхлых продуктах выветривания марганценовых депрессий восточного склона Четласского Камня характерны обильные выделения лимонита в смеси с гидроксидами марганца. Преобладание лимонита подчеркивается своеобразной желто-оранжевой, охристо-оранжевой окраской продуктов выветривания с темно-коричневыми тонами в марганцевистых охрах. В протолочках таких охр более половины тяжелого концентрата (70-80%) распределено практически поровну между лимонитом (40-50%) и гидроксидами марганца (30-36%) при содержании псевдоморфоз по пириту и магнетиту до 12-14%. В их составе, наряду с лимонитом, присутствуют гидрогетит, гетит и в примесях – гидроксиды марганца (псиломелан - вад). Примечательно присутствие в некоторых марганценовых карстовых депрессиях аутигенно-кристаллического и «пиритного» золота, зачехленного в марганцево-железистые «рубашки» и аналогичного золоту черных сланцев.

Большинство железистых минералов кор выветривания и продуктов переотложения относятся к природным хромофорам и вызывают сильные пигментные свойства образований. В природных разрезах преобладают красные, вишневые, бурые и охристые окраски; железистые разности бокситов, аллитов, глин, охр относятся к сильно марким, активно впитывают влагу и легко растираются в сухом состоянии.

Оксиды и гидроксиды марганца отличаются в подошве бокситоносных кор выветривания глинисто-карбонатного рифейского субстрата, в зонах обохривания магматических и метасоматических пород (от пикритов, метабазитов, карбонатов до щелочных метасоматитов), но более характерны в карстовых образованиях по марганценовым карбонатным толщам вдоль Четласской зоны глубинного разлома. К наиболее распространенным марганцевым минералам среднетиманских кор выветривания относятся псиломелан-вады, пиролюзит, голландит и более редкие вернадит, тодорокит, рансееит, криптомелан,

рансделлит, асболоан. Почти все минералы данной группы, кроме пиролюзита, являются гидроксидами сложного состава с разными присадками (кальций, калий, магний, барий, кобальт, редкие элементы). Средство марганцевых оксидов и гидроксидов с железистыми весьма велико, что дает их совместное срастание, хотя по восприимчивости к кислороду марганец более сильный оксидант. Этот фактор отражается на способе переработки и трудной обогатимости железо-марганцевых образований.

Первичные карбонаты марганца сохраняются или переотлагаются в новых формах на участках затрудненной аэрации и слабой фильтрации.

Гипергенные выделения марганца изучались попутно по бокситоносным профилям выветривания Ворыквинской группы месторождений и в 1995-2002 гг. при специализированных поисково-оценочных работах на марганец восточного склона Четласского Камня (Верхне-Ворыквинская площадь в верховьях рек Павьюга, Косьель, Ворыкв и на Светлинской площади). Были выявлены примазки марганца по трещинам карбонатных пород в виде черных налетов на крупных обломках и реликтах рифейского карбонатного субстрата. Затем были отмечены более крупные марганцевистые линзы и прослойки в виде выдержанных, но маломощных горизонтов (0,1-0,35 м) в подошве брекчий площадных карстовых депрессий или на контакте с железистыми продуктами выветривания. Совместно с глиноземистыми минералами марганцевые встречаются только как примесные и в небольших количествах (до 2,5-3,5%) MnO в отдельных пробах бокситов Верхне-Ворыквинской, Центральной и других залежей, свидетельствуя о разделении марганца и алюминия в профиле выветривания и связи марганца с ранними окислительными стадиями. Это объясняется быстрым растворением карбонатов марганца, железа и сильным окислительным свойством марганца, который ступенчато окисляется (до 2-х и 4-х валентного) раньше железа. Отличие марганца от железа в зонах выветривания заключается в том, что обезвоженный оксид железа (гематит) становится труднорастворимым и накапливается в верхних горизонтах профиля выветривания, где обезвоживание максимально (кираса).

Гипергенные скопления марганца на Среднем Тимане связаны с выветриванием первично марганценосных пород рифейского основания, отличающихся структурно-текстурным разнообразием прибрежно-рифовых фаций, но малыми примесными содержаниями марганца (до 2,5-4,2% MnO). Преобладающая форма первичного марганца – родохрозит, слагающий до 8-12% породы. Минералы марганца в продуктах выветривания относятся к дисперсно-микрзернисто-агрегированным, плохо раскристаллизованным и дают совместные с гидроксидами железа землисто-порошковые массы, микропрожилки, дендриты по трещинам коренного субстрата. Окраска большинства выделений охристо-буро-коричневая до темно-коричневой, черной. В глинистых продуктах с примесью лимонита она ярко-желтая, охристо-оранжевая. Среди желваков марганценосных депрессий и карстовых воронок выделяются железистые, железисто-марганцевые и чисто марганцевые размером 3,5-5,0 см.

Марганцевые желваки серой, черной окраски представляют собой почковидные и неправильные стяжения псиломелана, криптомелана, голландита с незначительной примесью гидрогетита. Желваки распределены в рыхлых охрах и железисто-глинистых продуктах выветривания неравномерно – вдоль крупных трещин и каналов фильтрации карстовых вод, часто скапливаясь в придонной зоне карста и рыхлых продуктах обрушения. В существенно марганцевых желваках примесь валового железа не превышает 8-10%, а концентрации марганца достигают 65-78% при содержании 2,3-3,1% кремнезема и 3,4-4,3% глинозема.

Железисто-марганцевые стяжения встречаются более часто, чем марганцевые и отмечаются тонким чередованием железистых и марганцевых концентратов. Овоидная текстура железисто-пиролюзитовой руды представлена на рис. 5.

Разные по составу концентраты различаются примесями: в железистых больше титана и алюминия, иногда ванадия; в марганцевых – кобальта и никеля. Их мощность составляет доли мм. Пример железисто-марганцевых желваков карстовых разрезов подтверждает наличие гетит-гематитовых концентров с усилением накопления железа на поздних стадиях выветривания. В группу железисто-марганцевых образований входят также легкие пористо-порошковые, слабо скрепленные массы (охры) пятнистой, брекчиевидной текстуры с присыпкой известково-доломитовой муки. В них основными марганцевыми минералами являются псиломелан и вернадит, примесными – криптомелан-голландит, рансьеит, пиролюзит; из минералов железа преобладает гидрогетит, встречаются лимонит, гетит. Соотношения железистых и марганцевых минералов близкие (до 50-55%), но невыдержанные. В охрах чаще присутствуют минералы железа. Своеобразие железисто-марганцевым охрам придают их высокая микропористость (30-45% по объему), маркость, дисперсное состояние и низкая прочность – перетирание в «пудру».

При рыхлом и полурыхлом состоянии марганценосные карстовые продукты выветривания являются инфильтрационно-аутигенными образованиями, сохраняющимися по месту начального формирования и обрушения. Среди них наиболее темные сильно омарганцеваны; желто-оранжевые, охристо-желтые образования содержат лимонит, каолинит и дисперсное глинистое вещество. Желто-оранжевые глины содержат всего 5-9% MnO, 8-18% Fe₂O₃ и отмечают карстовый разрез по мощностям до 15-28 м.

Природные ассоциации марганцевых минералов сложные, а выделения разнообразны и характеризуют условия их накопления. Псиломелан присутствует во всех типах руд и желваков, микрзернистого, иногда тонкоплитчатого состояния. Он часто срастается с вернадитом, гидроксидами железа, каолинитом, гидрослюдами. Заметны присадки в его агрегатах кремния, алюминия, железа, связанные с механической примесью кварца, каолинита, гетита, попадавшие в трещины с карстовыми потоками. Концентрически-полосчатые стяжения и скрыто-кристаллические выделения псиломелана (рис. 6, 7).

В плотных кусках и желваках псиломелан является цементом, активно корродируя кварц и проникая по трещинам в нем, что типично для реликтового, покрытого сплошными железисто-марганцевыми пленками, а не перемещенного, кварца. Сплошные массы псиломелана редки и маломощны, хотя по содержанию это основной минерал марганца.



Рис. 5. Овоидная текстура железисто-пирролюзитовой руды с кварц-кварцитовыми и гематитовыми «затравками» овоидов. Шурф 495. Уменьшение $\times 2$

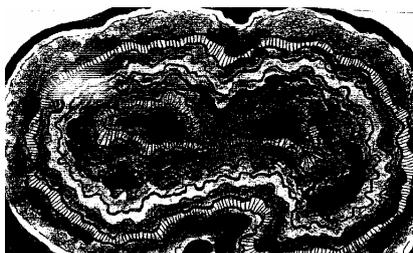


Рис. 6. Крупное концентрически-полосчатое стяжение псиломелана с включениями глинистого вещества и гематитовыми корками (в центре). Натур. величина. Шурф 495

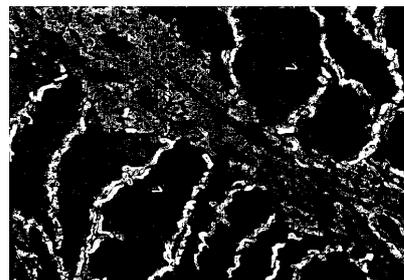


Рис. 7. Скрытокристаллические выделения псиломелана (1) с трещинами усыхания, выполненными криптомеланом (белый). Аншлиф, увеличение $\times 30$. Сква 44К

Вернадит - тонкокристаллический гипергенный минерал карстовых охр и глин с частыми примесями металлов и различным гидронасыщением. Почти постоянный, но не основной минерал сажистых, порошковых и землистых скоплений псиломелана, ассоциирует с гетитом, гидрогетитом, лимонитом, глинистыми новообразованиями, цементируя микрообломки и свалы карстовых полостей. Он является вмещающим для тонкочешуйчатого и пластинчатого рансьеита. Структура минерала несовершенная. Вернадит чаще образуется при быстром окислении Mn^{2+} до Mn^{4+} и является промежуточной фазой к пирролюзиту.

Рансьеит (с примесью кальция) возникает при разложении и окислении карбонатов марганца (родохрозита, манганокальцита, манганоделомита), ассоциируя с псиломеланом, вернадитом, гидрогетитом, каолинитом, редко с минералами свободного глинозема. Он развит в глиноподобных массах нижней части марганценосных разрезов, иногда цементируя придонные карстовые охры, проникает в трещины и поры коренного субстрата. Размер пластинок 0,05 – 0,2 мм, редко крупнее. Распределение минерала неравномерное, чаще придонно-трещинное.

Криptomелан-голландит (калиевая и калиево-бариевая разновидности) встречаются в тесных сростаниях друг с другом и постоянно с преобладающим псиломеланом. Развиты в колломорфно-натечных агрегатах сложного строения. При микрозондировании отмечаются точечные аномалии фосфора, железа. Доля криптомелана в отдельных обломках и желваках достигает 10-20%, соотношения с остальными минералами сложные.

Пирролюзит редок в самостоятельных выделениях несмотря на то, что его примесь фиксируется в марганцевых, железисто-марганцевых стяжениях больших количествах в охрах и в черных порошковато-сажистых массах. Чистым пирролюзитом сложены присыпки и напыления на многих марганцевых, железисто-марганцевых и железистых желваках. Они образуются при дополнительном окислении и раскристаллизации более ранних марганцевых скоплений. По ряду разрезов и выделений вероятно кристаллизация пирролюзита в пустотах и трещинах. Ромбическая модификация пирролюзита (рамделлит) относится к метастабильной в зоне гипергенеза и быстро переходит в классический пирролюзит.

Отмеченные формы распределения и соотношения основных минералов марганца по разрезу обязаны местным инфильтрационно-карстовым процессам и не связаны с седиментогенезом.

Асболан приобретает интерес как примесь в рыхлых и порошковых марганцевистых и железисто-марганцевистых скоплениях.

Часть железисто-марганцевых выделений (до 15%), особенно в глинистых продуктах выветривания, относится к рентгено-аморфным с трудно диагностируемым минеральным составом при изменчивом соотношении железа, алюминия и марганца. Рентгено-аморфные фазы (раф) встречены в приразломно-Четласских депрессионно-карстовых образованиях и в бокситоносных разрезах Среднего Тимана и в составе собственно бокситов (до 15-20% раф). Их химический состав различается соотношением железа, марганца, алюминия и титана - с преобладанием первых двух в железисто-марганцевых разрезах.

Минералы марганца, особенно в смеси с оксидами железа присутствуют в кровле бокситовых месторождений в виде устойчивых пленок на зернах кварца и валунах кварцито-песчаников в базальных конгломератах. В перетолженном виде встречены железисто-марганцевые желваки и их почти неокатанные фрагменты размером 0,5-0,7 см. В тяжелой фракции кроющих песчаников содержится от 8 до 25% сростков марганцевых и железистых минералов (пирролюзита, псиломелана и лимонита), их полуокатанных фрагментов с наличием рансьеита, голландита. Позднедевонские терригенно-глинистые и глинисто-карбонатные отложения

почти не содержат переотложенных марганцевых минералов и отражают полную перекрытость гипергенно-карстового покрова. Марганцево-железистые сростки появляются вновь в больших количествах (до 4-12 втф) только в рыхлом четвертичном чехле по обрамлению вскрытых бокситовых и железисто-марганцевых залежей.

Исходя из этого, можно констатировать, что развитие охристо-марганцевых и железисто-бокситовых профилей выветривания и связанных с ними минералов железа, алюминия, подтверждает совместное или раздельное (по площади и разрезу) формирование бокситов и железисто-марганцевых охр в зависимости от состава исходного субстрата, как источника природных пигментов. Темные микрозернистые сростания, желваковость, тонкая концентричность, неоднородность состава железо-марганцевых руд Среднего Тимана объясняют трудность их переработки и обогащения при раскрытии перечисленных минералов традиционными методами, присущими сырым марганцевым рудам (гравитационным, магнитным и флотационным способами).

Ранее проведенными исследованиями марганцевых руд Светлинской площади Среднего Тимана, связанными с корами выветривания девонско-палеогенового возраста, установлено, что их формирование происходит как в результате преобразований слабоупорядоченных оксидов марганца с течением времени, так и в результате бактериальной деятельности микроорганизмов [4, 5].

Исходя из результатов ранее проведенных в лаборатории ООО «НВП Центр-Эста-гео» (г. Москва) по заказу ООО «Геолог - 1» поисковых технологических исследований окислительных железисто-марганцевых руд, следует добавить, что они относятся к труднообогатимым из-за их текстурно-структурных особенностей строения, пространственного распределения минеральных включений марганца и железа в процессе рудообразования и требуют совершенствования комбинированных технологий их переработки и обогащения в дальнейших исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев В.А., Землянский В.Н., Яшинькина А.А. История изучения геологического строения Ворыквинской марганценосной площади Среднего Тимана // Освоение минеральных ресурсов Севера: проблемы и решения. Труды 8-ой международной научно-практической конференции. Воркута, 2010. Т.2. С. 461-464.
2. Копейкин В.А., Лебедев В.А. Накопление и вынос железа в процессе выветривания / Геохимия. №9. 1985. С. 1370-1379.
3. Беляев В.В., Яцкевич Б.А., Швецова И.В. Девонские бокситы Тимана // Сыктывкар: изд. ИГ КНЦ УрО РАН, 1997. 188 с.
4. Лысюк Г.Н. Минералогия железисто-марганцевых кор выветривания приполярного Урала и Тимана // Геология и минеральные ресурсы северо-востока России: Материалы XIII Геологического съезда РК. Т.4. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 1999. С. 55-58.
5. Лысюк Г.Н. Минеральный состав марганцевых руд Среднего Тимана // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: материалы XV Геологического съезда Республики Коми. Т.3. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 218-220.

СОРБЦИОННЫЕ ТИПЫ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ МИРОВОГО ОКЕАНА

Новиков Г.В.

Учреждение Российской академии наук Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва;
gvnovikov@yandex.ru

Введение

Одна из ключевых проблем океанского железомарганцевого минералообразования - установление форм нахождения и механизмов концентрирования ионов металлов в ультрадисперсных рудных минералах марганца и железа – продолжает оставаться актуальной. Исходя из особенностей океанской среды, совершенно очевидно, что возможны только два механизма накопления ионов металлов рудными минералами ЖМО – *соосадительный* и *сорбционный*. В [1] была показана принципиальная возможность соосаждения катионов тяжелых металлов – Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} - при окислительно-осадительном процессе образования гидратированного диоксида марганца $MnO_2 \cdot nH_2O$ (в общем виде). Однако учитывая рассеянный характер распространения ионов металлов, крайне низкие ($n \cdot 10^{-6}$ г/л и меньше) их концентрации в океанской воде и интенсивный гидродинамический режим, представляется маловероятным, что в момент образования $MnO_2 \cdot nH_2O$ в микроне зоне реакции будут находиться указанные катионы металлов.

Сорбционный механизм концентрирования ионов металлов рудными минералами железомарганцевых образований (ЖМО) представляется наиболее вероятным и практически достижимым, тем более что геологически длительный процесс их формирования должен достаточно хорошо коррелировать с кинетикой