

STEPWISE SELECTIVE LEACHING OF THE MARINE FERROMANGANESE FORMATIONS FOR DETERMINING THEIR PHASE COMPOSITION: EXPERIENCE OF THE TECHNIQUE APPLICATION IN THE SHARED RESEARCH FACILITIES OF FEGI FEB RAS

M.G. Blokhin , N.V. Zarubina, Yu.M. Ivanova, P.E. Mikhailik , V.V. Ivanov 

Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159 100-letya Ave, Vladivostok 690022, Russia

ABSTRACT. This paper considers chemical and analytical aspects of the preparation of samples of marine ferromanganese deposits (FMD) by stepwise selective leaching to determine their phase composition. The behaviour of samples with different mineral and chemical compositions at various stages of their preparation was studied on the base of the FMD sample from the Eastern Pacific. The paper shows the necessity of further scanning-electron-microscopy (SEM) method-based research to control the complete dissolution of Fe compounds responsible for accumulating trace elements, which are geochemical indicators.

KEYWORDS: ferromanganese formations; chemical sample preparation; selective leaching; phase analysis; elemental analysis; scanning electron microscopy; Eastern Pacific

FUNDING: The study was supported by the Russian Science Foundation grant 18-17-00015.

SHORT COMMUNICATION

Correspondence: Maksim G. Blokhin, blokhin@fegi.ru

Received: December 6, 2021

Revised: December 23, 2021

Accepted: December 30, 2021

FOR CITATION: Blokhin M.G., Zarubina N.V., Ivanova Yu.M., Mikhailik P.E., Ivanov V.V., 2022. Stepwise Selective Leaching of the Marine Ferromanganese Formations for Determining Their Phase Composition: Experience of the Technique Application in the Shared Research Facilities of FEGI FEB RAS. *Geodynamics & Tectonophysics* 13 (2s), 0598. doi:10.5800/GT-2022-13-2s-0598

ПОСТАДИЙНОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МОРСКИХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ФАЗОВОГО СОСТАВА: ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ В ЦЕНТРЕ КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ДВГИ ДВО РАН

М.Г. Блохин, Н.В. Зарубина, Ю.М. Иванова, П.Е. Михайлик, В.В. Иванов

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 $T=600^\circ\text{C}$, 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 XMH (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. Баринев). 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 [Volokhin 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 ($\text{pH}=3.5$). 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.

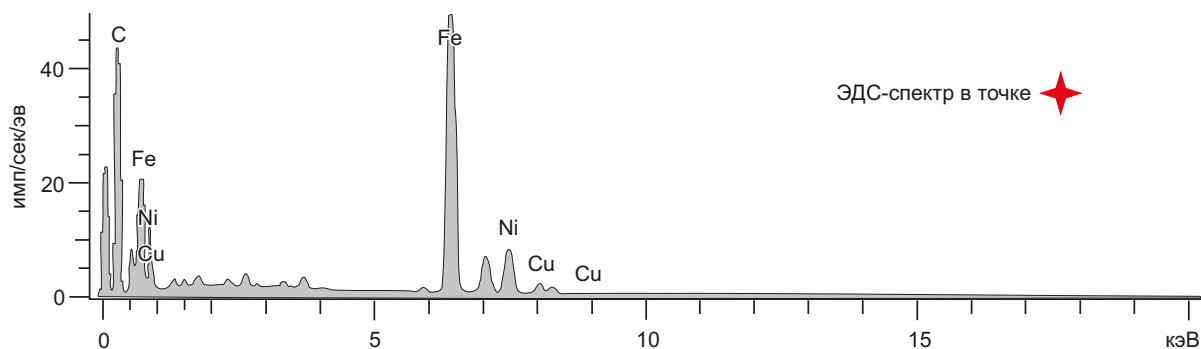


Рис. 2. ЭДС-спектр в исследуемой точке.

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.

6. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

The authors contributed equally to this article.

7. КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTERESTS

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов. Все авторы прочитали рукопись и согласны с опубликованной версией.

The authors have no conflicts of interest to declare. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

8. 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].