

УДК 553.2:553.31:[543.429.3+549.086]

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ

© 2009 г. В. П. Лютоев, А. В. Кочергин, А. Ю. Лысюк, В. И. Силаев,
Е. А. Голубев, В. П. Суетин

Представлено академиком Н.П. Юшкиным 05.05.2008 г.

Поступило 13.05.2008 г.

Значительная часть минерального вещества в рудоносной коре выветривания из-за его ультрадисперсности, достигающей нанометровой размерности, и плохой окристаллизованности все еще остается слабо исследованной. Одними из наименее изученных объектов такого рода остаются оксидные пигментные руды, сложенные оксигидроксидами железа. Изучение их минералогии важно не только для оценки пигментных и технологических свойств соответствующего минерального сырья, но и для понимания механизмов формирования пигментных руд и выработки критериев прогнозирования их месторождений [1–4].

Многочисленные исследования показали [5–9], что наиболее важные характеристики ультрадисперсных железисто-оксигидроксидных минеральных веществ могут быть получены методом мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe , чувствительной к локальному атомному окружению ионов железа и к особенностям кристаллического строения всей минеральной матрицы. При этом размерные параметры железистых частиц определяются путем сопоставления мёссбауэровских спектров ионов железа, находящихся как в объеме, так и на поверхности [8, 10, 11]. Хорошо известно, что вариации размерных и фазово-структурных характеристик тонкодисперсных оксигидроксилов железа приводят к неоднородному уширению полос в мёссбауэровских спектрах как следствию суперпозиции спектров системы ионов с эффективно непрерывными распределениями сверхтонкого и квадрупольного параметров ядерного зонда [12]. Очевидно, что восстановленные по эксперимен-

тальным спектрам частные распределения могут послужить эффективной характеристикой структурного состояния исследуемого тонкодисперсного минерального вещества даже в случае весьма низкой степени его кристалличности.

Объектом авторских исследований послужили образцы коричневых и желтых железистых охристых руд и сопряженных с ними слабо ожелезненных выветренных горных пород – так называемых беляков, отобранных из месторождений Зигазино-Комаровского железорудного района Южного Урала [13]. Общая характеристика исследованных гипергенных образований приведена в табл. 1. Данные растровой электронной микроскопии (РЭМ) показывают, что железистые фазы в охристых рудах в основном представлены рыхло агрегированными глобулоидными частицами микронного и субмикронного размера. Для некоторых из них выявляются отчетливые признаки ограничения в виде преобразования поверхности сферических частиц в комбинацию плоских площадок, стыкующихся с образованием телесных углов и разделяющих ребер. При этом обнаруживается, что даже наиболее мелкие частицы, выявляемые РЭМ, не являются фазово-гомогенными, подразделяясь на еще более мелкие сферические фрагменты.

Для более детального исследования морфологии наиболее мелких индивидов в охристых пигментных рудах авторами была использована атомно-силовая микроскопия (атомно-силовой микроскоп ARIS 3500, фирма “Burleigh Instrument”, США). Из порошковых проб приготавливали водные суспензии, которые впоследствии подвергались ультразвуковому диспергированию. Потом капли суспензии наносили на стеклянную пластинку и высушивали при комнатной температуре. После высушивания осадок продувался сильной струей воздуха до образования на поверхности стекла тончайшей пленки, состоящей из прочно закрепившихся на подложке частиц железистых фаз.

В составе коричневых и темно-коричневых охр преобладают округлые, иногда с признаками угловатости, и приплюснуто-эллипсоидальные

*Институт геологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской Академии наук,
Сыктывкар*

Уральское горно-геологическое агентство, Уфа

*Институт геологии и геохимии
Уральского отделения Российской Академии наук,
Екатеринбург*

Таблица 1. Общая характеристика разновидностей природных пигментных руд

Объекты исследований	Геологические свойства	Литологическая характеристика и особенности внутреннего строения по данным РЭМ
Коричневые и темно-коричневые пигментные охристые руды	Пласто- и жилообразные тела, сопряженные с анкеритолитами и корами выветривания	Аргиллитоподобные полосчатые, тонкодисперсные массы шоколадно-коричневого или желтовато-коричневого цветов. Сложены глобулами оксигидроксидов железа размером 0.2–1.5 мкм, частично с признаками ограничения, рыхло агрегированными в своеобразные звездчатые сростки размером до 40 мкм. Минералы-примеси: зерна кварца, пластинки и частицы иллита, шамозита, гиббсита, возможно галлуазита размером 2–10 мкм. Содержание Fe ₂ O ₃ 63–75, MnO 1.8–6.2 мас. %
Желтые пигментные охристые руды	Пластообразные тела, прослойки и гнезда в коричневых охрах и плотных пигментных рудах (турьитах), сопряженных с площадными корами выветривания	Аргиллитоподобные тонкодисперсные массы желтого, темно-желтого или коричневатого-желтого цвета с характерным зеленоватым оттенком. Сложены агрегированными глобулообразными частицами оксигидроксидов железа размером 0.1–1.5 мкм. Размер агрегатов достигает 10 мкм. Минералы-примеси: пластинки иллита размером от 1 до 10 мкм, плохо окристаллизованный каолинит, шамозит, гиббсит, возможно галлуазит. Содержание Fe ₂ O ₃ 64–86, MnO 0.12–0.3 мас. %
Беляки цветные	Наблюдаются в лежачих боках залежей пигментных охристых руд. Границы с окружающими породами секущие и заливообразные. Ожелезнение вторичное, наложенное	Плотные тонкополосчатые породы желтого и малинового цветов. Сложены агрегатом субизометричных, большей частью угловатых частиц размером 1–10 мкм. Встречаются пакеты пластинчато-таблитчатых форм размером соответственно до 3–4 и 0.5 мкм, обычно характерных для каолинита. Глобулоподобные частицы оксигидроксидов железа встречаются редко. Содержание Fe ₂ O ₃ 10–15 мас. %

частицы размером 250–450 нм с модой в области 300–350 нм (рис. 1). Судя по тому, что вся поверхность стеклянной подложки оказалась полностью покрытой отдельными частицами, степень их агрегирования в коричневых охрах незначительна. Для желтых охр характерны частицы сферической и эллипсоидальной форм, размер которых большей частью находится в пределах 100–200 нм. Изредка встречаются частицы размером менее 70 нм и достигающие 600 нм. Большая часть индивидуальных железистых оксигидроксидов в желтых охрах образует, вероятно, прочные агрегации. На это указывает тот факт, что даже после ультразвукового диспергирования в таких охрах крупных агрегатов обнаруживается гораздо больше, чем одиночных сферических частиц. Форма агрегаций варьирует от вытянутой сигаровидной до комковатой (рис. 2).

Фазовый состав железоксидных пигментов был исследован Ю. С. Симаковой на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Изучали высушенные образцы в их исходном состоянии и после обработки в однонормальной HCl на водяной бане. Полученные рентгеновские дифрактограммы характеризуются сильной диффузностью и очень высоким фоном, что свидетельствует о низкой степени кристалличности – полуаморфности железистых оксигидроксидных образцов. Это подтверждается и тем, что после обработки охр соляной кислотой железистые фазы практически полностью исчезают. В соответствующих кис-

лотных остатках рентгеноструктурным методом выявляются только кварц и слоистые алюмосиликаты.

Согласно полученным данным, во всех исследованных авторами образцах основной железосо-

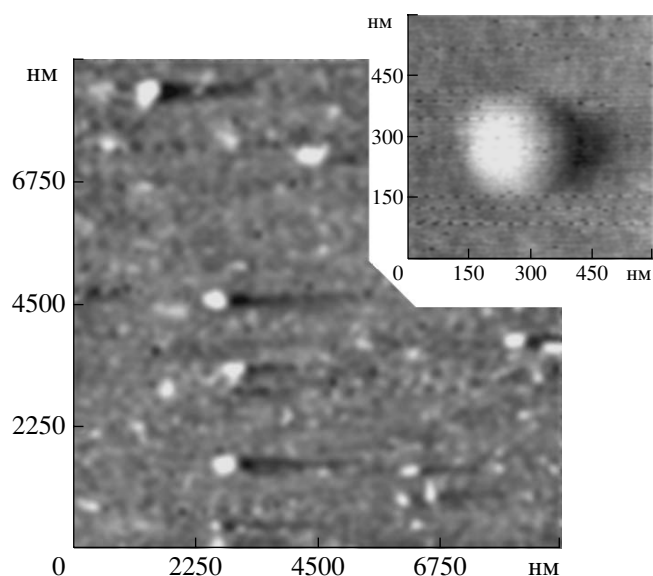


Рис. 1. Изображение частиц оксигидроксида железа природных коричневых пигментных руд, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии. На врезке увеличенное изображение одной частицы.

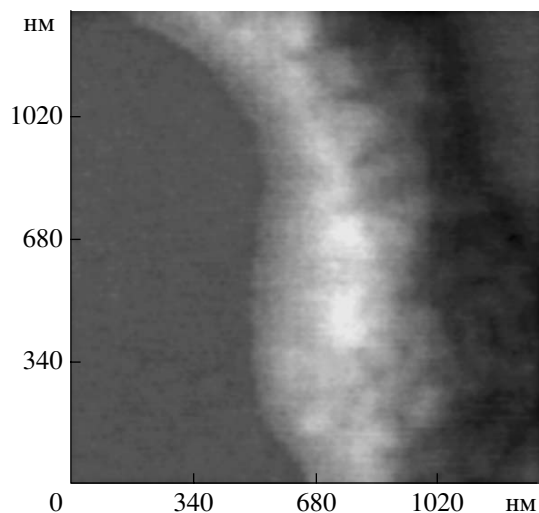


Рис. 2. Агрегат оксигидроксидов железа природных желтых пигментных руд, изображение которого получено с помощью атомно-силовой микроскопии.

держащей фазой является гидрогётит. В некоторых случаях, как в коричневых, так и в желтых охрах обнаруживается небольшая примесь структурно несовершенного гематита. Кроме железозоксидных фаз, в исследуемых объектах установлены кварц, диоктаэдрическая гидрослюда (иллит), шамозит, плохо окристаллизованный каолинит, бёмит или гиббсит. Следует подчеркнуть, что ассоциированные с охрами беляки по своему фазовому составу довольно близки к пигментным рудам, отличаясь от них отсутствием бёмита и гораздо меньшим содержанием железистых оксидов.

Мёссбауэровские спектры ^{57}Fe в исследуемых пигментах были получены на спектрометре MS-1104Em при комнатной температуре. Изомерный сдвиг определялся относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Для обработки спектров использовалась процедура построения и анализа функций распределения сверхтонких параметров. В результате были выявлены три достаточно контрастно различающиеся типа ЯГР-спектров, определенно коррелирующиеся с отдельными разновидностями пигментных руд (рис. 3).

Для спектров первого типа, отвечающих желтым охрам (обр. № 101) (табл. 2), характерен отчетливый секстет от магнитной фазы гётита (m). График функции восстановленного распределения магнитной сверхтонкой структуры H_{hf} имеет в этом случае асимметричный вид. Главный компонент с узким пиком занимает около трети общей площади графика, что соответствует хорошо окристаллизованным частицам гётита (табл. 2). Асимметричный уширенный компонент спектра отражает присутствие в желтых охрах и сильно диспергированного полуаморфного гидрогётита, отличающегося пониженными и распределенными параметрами H_{hf} . В целом на долю упомянутых выше гётита и гидрогётита в рассматриваемых пигментных рудах приходится около 96% железа. Кроме секстетных компонентов, в мёссбауэровских спектрах желтых охр выявляется малоинтенсивный дублет, который можно отнести к наноразмерным фазам гётита-гидрогётита, находящимся в суперпарамагнитном состоянии. Как известно, такое состояние реализуется при комнатной температуре только для частиц железистых гидроксидов размером не более 20 нм [8]. В нашем случае на долю таких минералов в желтых охрах приходится не более 4% общего содержания железа.

Мёссбауэровские спектры второго типа были получены для коричневых охр (обр. 110103) (табл. 2). Они, в основном, соответствуют плохо окристаллизованному мелко- и ультрадисперсному

Таблица 2. Параметры мёссбауэровских спектров ^{57}Fe в природных железозоксидных пигментах

Номер образца	Объект исследований	Фазы	IS , мм/с	QS , мм/с	H_{cp} , кЭ	σ , кЭ	Вклад, %
101	Охры желтые	Гётит(m)	0.31	-0.26	380	10	29
		Гётит(m)	0.31	-0.26	340	80	67.5
		Гидрогётит(s)	0.40	0.71	-	-	3.5
110103	Охры коричневые	Гётит(m)	0.30	-0.25	250	100	36
		Гётит(m)	0.30	-0.25	140	160	54
		Гидрогётит(m)	0.30	-0.25	20	15	5
		Гидрогётит(s)	0.32	0.74	-	-	5
031902	Беляк малиновый	Гематит (m)	0.32	-0.21	496	12	40
		Гидрогётит(s)	0.30	0.72	-	-	16
		Слюды?	0.30	0.47	-	-	44

Примечание. IS – изомерный сдвиг; QS – квадрупольное расщепление; H_{cp} – среднее значение напряженности магнитного поля; σ – дисперсия напряженности.

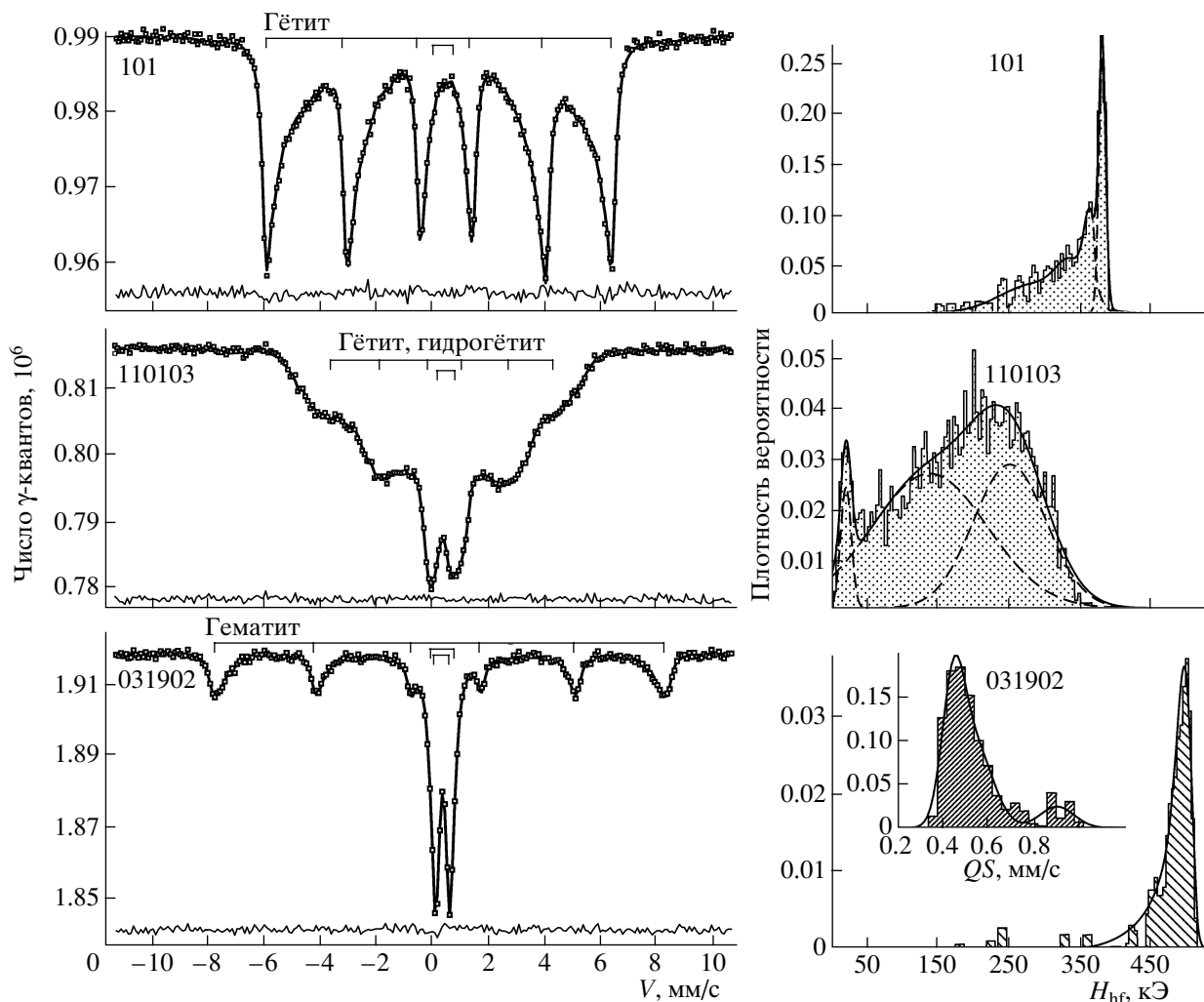


Рис. 3. Мёсбауэровские спектры основных разновидностей природных пигментов и восстановленные распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры H_{hf} секстетов и квадрупольного расщепления дублетов QS .

гётиту. Для этого минерала характерны широкое варьирование параметров ионов железа и пониженное значение магнитной сверхтонкой структуры, что обуславливается, как известно, либо присутствием изоморфных примесей, либо высокой степенью фазовой дисперсности. Последнее, вероятно, имеет место и в рассматриваемом случае. На соответствующем графике значений H_{hf} наблюдаются две широкие моды и узкий экстремум с максимумом при 20 кЭ. При этом упомянутый график не включает область, типичную для полнокристаллического гётита (m). Следовательно, железоксидная фаза в коричневых охрах может быть отнесена к гётиту или гидрогётиту ультрадиспергированным вплоть до мезонанометрового размера. На долю такого минерала здесь приходится около 95% общего содержания железа. Остальное железо находится в составе мезонаноразмерной суперпарамагнитной фазы гётита-гидрогётита (табл. 2).

Отличительной особенностью спектров третьего типа, характерных для цветных беляков (обр. № 031902), является интенсивный дублет и секстетная структура от ионов железа в гематите. В данном случае секстетный спектр несколько уширен вследствие отклонения параметра H_{hf} от значения, соответствующего полнокристаллической фазе гематита, где $H_{hf} = 518$ кЭ. В целом на кристаллический гематит в изученных авторами беляках приходится около 40% железа. В составе дублета можно видеть, по крайней мере, два компонента. Первый из них, относительно малоинтенсивный, имеет параметры, аналогичные параметрам дублетов в выше рассмотренных ЯГР-спектрах. Очевидно, что он обусловлен присутствием в беляках ультрадисперсной суперпарамагнитной фазы гётита-гидрогётита. Второй, более интенсивный компонент дублета, для которого характерно значительно меньшее квадрупольное расщепление QS , отвечает ионам железа в слюдястых

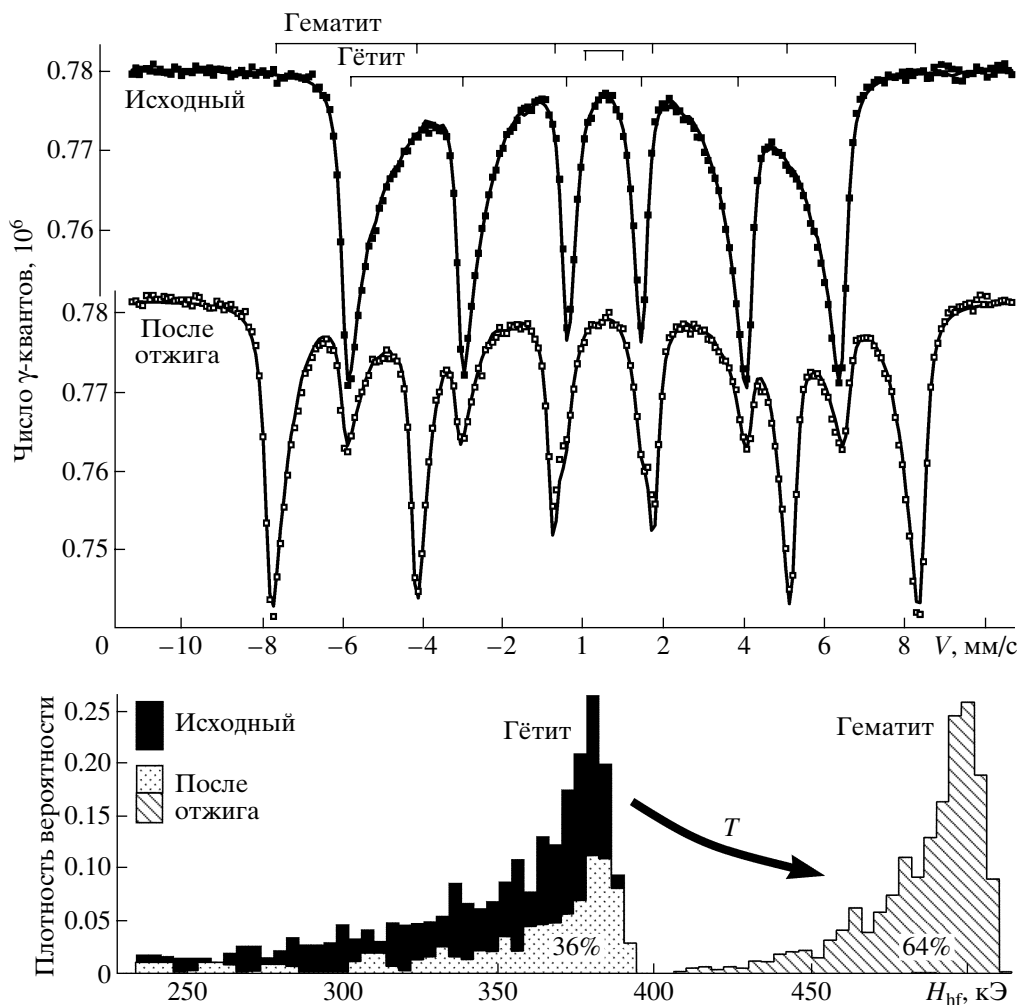


Рис. 4. Влияние обжига на мёссбауэровский спектр желтых охр и распределение параметра магнитной сверхтонкой структуры.

минералах. В исследуемых беляках доля такого железа достигает 50%.

Влияние обжига пигментных руд на мёссбауэровские спектры было исследовано авторами на примере желтых охр (рис. 4). Согласно полученным данным, в результате обжига происходит трансформация гётита и гидрогётита в гематит, степень завершенности которой, вероятно, прямо зависит от времени термического воздействия. В нашем случае пропорция распределения железа между гематитовой и гётитовой фазами в термически модифицированных охрах составила примерно 1.5.

Таким образом, результаты проведенных исследований подтверждают выводы о том, что коричневые и желтые железооксидные пигментные руды, представляют собой закономерную серию продуктов гидролитического разложения карбонатно-железистых протолитов. Судя по свойствам оксигидроксидов железа, образование охр проис-

ходило в последовательности от коричневых к желтым. Беляки, вероятно, являются побочным продуктом химического выветривания относительно маложелезистых алюмосиликатных пород.

Важнейшие особенности пигментных руд обусловлены, по крайней мере, мезонанометровой дисперсностью, преимущественно глобулярной морфологией индивидов и низкой степенью кристалличности слагающих их железистых оксигидроксидных фаз. Можно с уверенностью предполагать, что увеличение размеров и степени кристаллического совершенства упомянутых фаз ведет к преобразованию сферических форм полуморфных оксигидроксидов в идиоморфные кристаллические формы кристаллитов α -FeOОН, а, следовательно, к превращению ценного пигментного сырья в рядовые бурожелезняковые руды.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ по поддержке ведущих научных школ

(НШ-1014.2008.5 и МК-1502.2007.5), а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект 06-05-64755а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубов В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1988. № 6. С. 99–105.
2. Грановская Н.В., Кочергин А.В., Шефер В.А. // Лакокрасоч. материалы. 1997. № 7/8. С. 24–26.
3. Грановская Н.В., Кочергин А.В., Шефер В.А. // Строит. материалы. 1998. № 6. С. 29–30.
4. Кочергин А.В., Грановская Н.В., Шефер В.А., Чернов А.Л. // Отеч. геология. 2000. № 3. С. 3–7.
5. Mørup S., Ostfeld C.W. // Hyperfine Interactions. 2002. V. 136. P. 125–131.
6. Berry F.J., Helgason O. // Hyperfine Interactions. 2000. V. 126. P. 269–275.
7. Da Costa G.M., De Grave E., Vandenberghe R.E. // Hyperfine Interactions. 1998. V. 117. P. 207–243.
8. Murad E. // Hyperfine Interactions. 1998. V. 117. P. 39–70.
9. Силаев В.И., Заринова Л.Д., Назарова Г.С. Геология европейского севера России. Сыктывкар, 1999. Сб. 4. С. 88–101.
10. Николаев В.И., Шупилин А.М., Захарова И.Н. // Физика тв. тела. 2001. Т. 43. В. 8. С. 1455–1457.
11. Haosheng Fei, Mingyuan Gao, Xicheng Ai et al. // Appl. Phys. A. 1996. V. 62. P. 525–528.
12. Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Икорский В.Н. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 4. С. 430–433.
13. Кочергин А.В. В сб.: Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Труды научных чтений памяти П.Н. Чирвинского. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2008. В. 11. С. 230–237.