

На правах рукописи

Белянин Дмитрий Константинович

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И МЕХАНИЗМЫ КОНЦЕНТРАЦИИ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И МИКРОПРИМЕСЕЙ В
ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫХ РУДАХ ГАЙОТА ЛАМОНТ
(ТИХИЙ ОКЕАН)**

25.00.11 – геология, поиски и разведка твердых
полезных ископаемых, минерагения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Новосибирск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН и Новосибирском государственном университете.

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук
Жмодик Сергей Михайлович

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук
Лапухов Александр Сергеевич

доктор геолого-минералогических наук,
профессор Рихванов Леонид Петрович

Ведущая организация: Институт геохимии им. А.П. Виноградова
СО РАН, г. Иркутск

Защита состоится 26 октября 2009 г. в 15 часов в конференц-зале на заседании диссертационного совета Д 003.067.03 при Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, 3.
Факс: (383) 333-27-92

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН

Автореферат разослан 25 сентября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геол.-мин. наук

О.М. Туркина

Введение.

Актуальность исследования. На сегодняшний день накопление Pt в океанических железомарганцевых рудах рассматривается как экзотическое явление, поскольку известно, что её концентрации в морской воде и поровых растворах крайне низки. Кроме того, не понятен механизм селективного концентрирования Pt в железомарганцевых образованиях, неясно, что является источником металла, слабо изучены пространственное распределение и формы нахождения благородных металлов в конкрециях и корках. В последние годы внимание ученых акцентируется на необходимости детального исследования парадоксальных минеральных ассоциаций микро- и наноминеральных фаз [Богатиков О.А., 2003]. С применением современных аналитических методов и, прежде всего, методов локального анализа, предоставляется возможность получать совершенно новую информацию об условиях формирования железомарганцевых руд, формах нахождения и распределении рудных элементов в конкрециях [Аникеева Л.И. и др., 2002; Рудашевский Н.С. и др., 2001; Багурин Г.Н., 1986]. Как показывает обобщение и анализ современных данных, концентрирование металлов железомарганцевым веществом может происходить в результате соосаждения, сорбционного, окислительно-восстановительного и биохимического процессов, а источником вещества могут служить морская вода, эманации и потоки гидротермальных флюидов, золовая и космическая пыль. Однако роль процесса, определяющего возникновение высоких концентраций элементов, и прежде всего платины, в конкрециях и корках, по-прежнему во многом непонятна. В последние годы появились работы, доказывающие на основании методов электронной микроскопии, что формирование железомарганцевых руд и накопление в них Fe и Mn происходит благодаря жизнедеятельности микроорганизмов [Brooks R.R., 1992; Villalobos M. et al., 2005; Hochella M.F., Madden A.S., 2005], хотя одно из первых сообщений о биогенной природе железомарганцевых образований было сделано в середине прошлого века [Заварзин Г.А., 2003].

Данная работа направлена на выяснение распределения, форм нахождения и механизмов концентрирования благородных металлов и редких и примесных элементов в океанических железомарганцевых конкрециях – потенциальных рудах XXI века, что определяет актуальность исследований.

Цель работы – определение механизмов концентрирования и роли различных факторов, влияющих на поглощение благородных металлов океаническими железомарганцевыми конкрециями.

Задачи: 1) Экспериментальное моделирование сорбционного и биохимического процессов поглощения платины и золота веществом железомарганцевых руд; 2) изучение закономерностей распределения U и Co в железомарганцевых конкрециях (ЖМК) с помощью современных методов анализа; 3) установление влияния глубины образования желе-

зомарганцевых руд на концентрацию в них благородных металлов, редкоземельных и микроэлементов, на примере ЖМК гайота Ламонт; 4) экспериментальное исследование связи благородных металлов (Pt, Pd, Rh) с гидроксидами Fe и Mn в океанических железомарганцевых рудах методом кислотной обработки.

Фактический материал. В основу диссертации положены результаты изучения коллекции океанических железомарганцевых руд, представленных железомарганцевыми конкрециями, которая была любезно предоставлена главным научным сотрудником Института геологии и минералогии СО РАН д.г.-м.н., проф. В.Н. Шаратовым, участвовавшим в восьмом рейсе НИС «Академик Виноградов» в 1986 году. Железомарганцевые руды (конкреции) характеризуют два района Тихого океана – гайот Ламонт и рудную провинцию Кларион-Клиппертон. Кроме того, несколько образцов конкреций, представляющих район Магелановых гор, были предоставлены главным научным сотрудником Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН д.г.-м.н. Г.Н. Батуриным.

Распределение содержания 45 элементов в железомарганцевых конкрециях гайота Ламонт основывается на выборке из 188 определений выполненных методами элементного анализа: химико-атомно-абсорбционным, РФА СИ и ИСП-МС. Пространственное распределение элементов в срезах конкреций (13 препаратов) было изучено автордиографическими методами (165 β -автордиограмм, 5220 замеров содержания урана), РФА СИ (1220 замеров) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В трёх экспериментах исследовалось взаимодействие вещества железомарганцевых конкреций (6 препаратов, 28 проб) и выявленных в них микроорганизмов (15 колоний) с растворами, содержащими платину и золото. Используемые металлы были мечены радиоизотопами (метод радиоизотопных индикаторов), что позволило в дальнейшем фиксировать распределение элементов на всех стадиях экспериментов, во всех минералах, веществах и материалах; методами γ -спектрометрии и β -автордиографии (22 автордиограммы); были определены активности (концентрации благородных металлов) растворов, микроорганизмов и твёрдых фаз. Сочетание данных автордиографии и сканирующей электронной микроскопии (125 снимков) позволило исследовать наиболее интересные фрагменты образцов на микро- и наноровне. С целью оценки формы вхождения элементов платиной группы (Pt, Pd, Rh) в железомарганцевые руды были проведены эксперименты по выщелачиванию железомарганцевых оболочек конкреций с последующим расчетом баланса элементов на основании данных химико-атомно-абсорбционного анализа и СЭМ.

Научная новизна.

1) Впервые получены данные о распределении 19 элементов, в том числе Pt, Rh, Ag, Hg, I, Sn, Te, Tl, Y, Nb, Ta, Hf, Zr, Dy, Er, Gd, Ho, Lu, Pr, в океанических железо-марганцевых рудах гайота Ламонт (образцы с 15

станций драгирования (гл. 1250-3600 м)). Выявлены корреляционные связи этих элементов между собой и с глубиной залегания руд.

2) Установлено селективное извлечение платины из морской воды колониями микрогрибов (микрогрибы класса Deuteromycetes, рода *Penicillium*, подсекции *Lanata*). На основании комплексного исследования был предположен биохимический механизм концентрирования платины, в основе которого решающая роль в накоплении платины железомарганцевыми конкрециями принадлежит заселяющим их микроорганизмам.

3) Комплексное исследование на основе методов автордиографии и электронной микроскопии позволило выявить периодичность в распределении урана, кобальта и никеля в срезе ЖМК. По данным сканирующей электронной микроскопии установлено как минимум две формы нахождения урана, молибдена, свинца: рассеянная (сорбированная гидроксидами либо органическим веществом) и минеральная (микрочастицы самородных или оксидных минералов).

4) Применение локального сканирования (с шагом 0,1 мм) методом РФА СИ, в сочетании с автордиографическими данными, позволило выявить значительную неравномерность распределения К, Са, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Th в срезе конкреций, свидетельствующую о нестабильности условий формирования океанических железомарганцевых руд.

5) На основании результатов выщелачивания порошков железомарганцевых руд гайота Ламонт и поля Клариион-Клиппертон показано преимущественное (более 95 %) нахождение платины в легко растворимой форме в железомарганцевых оболочках.

Практическая значимость.

1) Данные о биохимическом накоплении и селективном извлечении Pt микроорганизмами из морской воды в процессе формирования железомарганцевых руд могут быть использованы в технологических процессах извлечения и очистки платины.

2) Результаты о распределении Pt и металлов ЖМК, сформировавшихся на различных глубинах гайота Ламонт, позволяют обосновывать выделение батиметрических уровней с железомарганцевыми рудами, наиболее обогащёнными платиной.

3) Данные о локальном распределении урана и кобальта в ЖМК могут быть использованы для оценки их скорости роста и возраста, а также в палеоклиматических реконструкциях.

Основные защищаемые положения.

1. Океанические железомарганцевые конкреции гайота Ламонт могут рассматриваться как новый нетрадиционный тип платинового оруденения и характеризуются высокими концентрациями платины и серебра, при низких концентрациях родия, палладия и золота.

2. Неравномерное концентрически-зональное распределение рассеянной формы урана и кобальта и других элементов, выявленное в рудной оболочке конкреций, и обособления минеральных фаз в виде микро-

частиц, свидетельствует о нестационарных условиях формирования железомарганцевых руд, дискретном поступлении металлов в период роста конкреций и их частичном перераспределении.

3. Комплексные исследования механизмов накопления благородных металлов железомарганцевыми конкреционными рудами свидетельствуют о важной роли селективного биохимического способа концентрирования в них платины, и других элементов: марганца, никеля, кобальта, меди, – формирующих рудную оболочку.

Апробация работы. Фактический материал, методологические подходы и выводы по теме диссертации опубликованы в 1 статье журнала, рекомендуемого ВАК, в 3 статьях в сборниках, в 5 сборниках материалов конференций и в 5 тезисах докладов. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: XLII Международная научная студенческая конференция “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2004); Вторая Сибирская международная конференция молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2004); Научная конференция “Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока: рудообразующие системы месторождений и комплексы добычи руд” (Иркутск, 2005); Международная научная конференция посвященная 100-летию со дня рождения академика К.И. Лукашева (Минск, 2007); II International Conference “Biosphere Origin and Evolution” (Lutraki, Greece. 2007); XVII International Synchrotron Radiation Conference SR-2008 (Novosibirsk, Russia. 2008).

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения. Содержит 130 страниц текста, 29 таблиц, 48 иллюстраций, список литературы включает 80 наименования.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, д.г.-м.н. С. М. Жмодик, за постоянное внимание, поддержку и помощь. За предоставленную коллекцию образцов автор благодарит д.г.-м.н., проф. В.Н. Шарапова и д.г.-м.н. Г.Н. Батурина (ИО РАН, Москва). За конструктивную критику, рекомендации и ценные советы автор признателен д.г.-м.н., проф. В.М. Гавшину, Г.Р. Колонину, М.П. Мазурову, А.С. Лапухову, В.Н. Шарапову, д.г.-м.н. А.С. Борисенко, Ю.А. Калинин, К.Р. Ковалеву, Н.А. Рослякову, В.А. Симонову, О.М. Туркиной, к.г.-м.н. Е.В. Айриянц, В.А. Боброву, Н.В. Верховцевой, Ю.В. Лаптеву, Г.А. Третьякову, а так же О.М. Бобрик, О.Н. Киселёвой, М.В. Кириллову, Н.А. Немировской, К.Б. Розову, Е.В. Солобоевой. За помощь в проведении экспериментальных и аналитических работ автор сердечно благодарит д.б.н., проф. Б.Б. Намсараева (ИОЭБ СО РАН, Улан-Удэ), Т.В. Теплякову (ГНЦ ВБ «Вектор», Новосибирск), к.б.н. Е.В. Лаврентьеву (ИОЭБ СО РАН, Улан-Удэ), к.г.-м.н. Л.В. Агафонова, А.А. Богуш, Е.В. Лазареву, А.Т. Титова, к.ф.-м.н. М.А. Федорина, к.х.н. В.Г. Цимбалит, а так же Н.В. Ищук, Ю.П. Кол-

могорова, Ю.И. Маликова, В.С. Пархоменко, С.Т. Шестеля. Работа выполнена в рамках приоритетного направления НИР ИГМ СО РАН при финансовой поддержке РФФИ (проекты 06-05-64957, 06-05-64933, 05-05-97208), Президиума Сибирского отделения РАН (интеграционные проекты 10, 29, 83, 96 и 199), Совета по грантам при президенте РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-5736.2008.5) и Отделения наук о Земле РАН: ОНЗ-5 и Программа “Происхождение и эволюция биосферы”.

Глава 1. Методы исследования

В главе приводится описание пробоподготовки и краткая характеристика использованных методов исследования. Для решения поставленных в диссертационной работе задач был применён широкий спектр как традиционных так и современных методов исследования вещества: метод химико-атомно-абсорбционного анализа (ААА), рентген-флуоресцентный анализ (РФА), инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), методы (n, f)- и (n, β)-автордиографии, рентген-флуоресцентный анализ с синхротронным излучением (РФА СИ), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Экспериментальные исследования проводились с использованием методов радиоизотопных индикаторов, γ -спектрометрии и β -автордиографии. Эксперименты по выщелачиванию железомарганцевых оболочек конкреций проводились с использованием 2М раствора $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ в 25 % уксусной кислоте с последующим расчетом баланса элементов на основании данных химико-атомно-абсорбционного анализа и СЭМ.

Глава 2. Состояние изученности океанических железомарганцевых руд

В главе представлены общие сведения об основных этапах исследования океанических железомарганцевых руд.

В настоящее время в большинстве регионов океана завершен этап региональных исследований Fe-Mn руд, сделан выбор наиболее перспективных объектов, ведутся поисковые и поисково-разведочные работы. У России есть лицензии на разведку и эксплуатацию железомарганцевых конкреций как в пределах распространения абиссальных конкреций, так по районам океанических корок подводных гор.

В разделах *«Географическое положение районов исследования»* и *«Обстановки и механизмы формирования железомарганцевых руд»* проводится обзор литературных данных о месте отбора проб и обстановках формирования железомарганцевого оруденения гайота Ламонт и поля Кларрион-Клиппертон.

Глава 3. Минералого-геохимические особенности железомарганцевого оруденения

Глава содержит раздел посвященный морфологическим и минералогическим особенностям железомарганцевых конкреций и корок. По

данным предшествующих исследователей описывается морфология и структура руд в зависимости от места и глубины их поднятия; рассматривается минеральный состав и содержание окислов главных компонентов.

В ходе просмотра искусственного шлиха железомарганцевого вещества на сканирующем электронном микроскопе, был установлен ряд минералов характерных для гипербазитовых ассоциаций и в единичном случае установлена космическая сферула. Среди минералов преобладают фазы: титаномагнетит и хромиты, реже встречаются ильменит, арсенопирит, циркон, минерал метеоритного железа – тэнит, а также сульфиды и сульфоарсениды кобальта, никеля, серебра, железа и титана. В изучаемых пробах не были встречены минералы платины, хотя в литературе известны находки платины в форме космических шариков и в составе сложных минеральных фаз.

В разделе «*Геохимические особенности железомарганцевых руд гайота Ламонт*» проводится сопоставление собственных результатов по элементному составу конкреций с данными предыдущих исследователей. Обобщённые данные по содержанию элементов в железомарганцевых рудах гайота Ламонт сравниваются со средними составами океанических железомарганцевых конкреций и корок, гидротермальных корок, глубоководных осадков, основных пород и воды океана. В ходе сравнения общей спайдер-диаграммы и диаграммы транзитных и благородных металлов выявляется различная сопряженность трендов океанической воды, глубоководных осадков и железомарганцевых образований. Показано, что по содержанию Ni, Cu, Co, Mn, Pt, Fe, а также сумме редких земель и Y железомарганцевые конкреции гайота Ламонт относятся к Co-Mn, Гавайскому типу корковых руд. Согласно кластерному анализу данных элементного состава конкреций, элементы можно упорядочить в двух крупных кластерах: 1 – группа железа, представленная Fe, Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Th, Rb, Sr, U, Y, PЗЭ; 2 – группа марганца, включающая Mn, Mo, Rh, Ni, Zn, Cd, V, Cr, Te, Sn, K, Cu, Ag, Ba, Pt, Co, Hg, Tl, Ca, I, Sb. При рассмотрении поведения элементов с глубиной заметно антагонистическое поведение железа и марганца, при этом элементы ассоциирующие с железом имеют в различной степени выраженную положительную корреляцию с глубиной, а элементы связанные с марганцем, как правило, убывают с глубиной отбора проб.

Рассмотрено поведение платины на батиметрическом интервале 1285-3550 м и её связь с главными и примесными элементами железомарганцевых руд. Установлено, что платина положительно коррелируется с кобальтом, никелем, марганцем и цинком. Отрицательная корреляция наблюдается с редкоземельными (за исключением Ce) и высокозарядными элементами (Y, Zr, Ti, Ta, Hf), железом, йодом, стронцием, рубидием и кальцием. На рисунке 1 отчетливо видна закономерность убывания платины с глубиной. В верхнем батиметрическом интервале, 1,3-2 км, отмечается большая вариация (дисперсность) данных по сравнению с глубинами 2,8-3,5 км. Среднее содержание платины в образцах поднятых с глубин 1,3-2 км составляет 0,56 г/т (ст.откл. (S) 0,36; число

проб (N) 22). Для конкреций поднятых в интервале 2,8-3,5 км содержание платины равно 0,27 г/т (S 0,09; N 12) (при исключении одного значения ураганного содержания $C_{Pt} = 2,37$ г/т – крестик на рис. 1). В целом содержание платины в рудах гайота Ламонт составляет 0,51 г/т (S 0,36; N 35), при этом её распределение близко к логнормальному (рис. 2).

При обработке порошка железо-марганцевой оболочки конкреций раствором 2M $NH_2OH \cdot HCl$ в 25 % $HOAc$, было установлено, что с нерастворимым остатком связано от 1,4 до 3,5 % платины (вероятно адсорбированной смешанослойными глинистыми минералами). После перехода платины в раствор, около 50 % её количества осаждается на стенках экспериментальных ёмкостей, что свидетельствует о слабой подвижности этого элемента в экспериментальной среде.

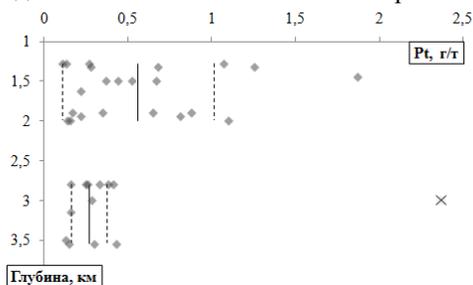


Рис. 1. Распределение содержания платины в железомарганцевых рудах гайота Ламонт в зависимости от глубины драгирования.

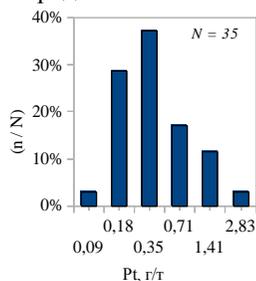


Рис. 2. Логнормальный характер распределения платины.

Глава 4. Вещественный минеральный состав руд, последовательность их образования

В главе на основании проведённых исследований железомарганцевых руд методами автордиографии и сканирующей электронной микроскопии получены картины распределения в конкрециях кобальта, урана и ряда других элементов. Описаны разные уровни ритмической слоистости железомарганцевой оболочки, отражающейся в неравномерном распределении в ней металлов. Приведены данные по находкам микровключений минеральных фаз U, Pb и Mo.

Различные концентрации рассеянной формы урана в ядре и рудной оболочке конкреций установлены с помощью метода нейтронно-осколочной автордиографии. При этом обнаружено, что внутри железомарганцевой оболочки отсутствуют микровключения, минералы, а также гидроксиды Fe и Mn с высокими (более 10 – 20 г/т) концентрациями урана, то есть фактически, преобладающей формой нахождения урана является «рассеянная» (рис. 3). Выявлено, что распределение урана вдоль профиля может быть достаточно полно отображено с помощью сочетания гармоник с периодами 0.2 – 2 мм. Более низкие частоты в распределении урана не выражены, а более высокие можно отнести к так называемому белому шуму.

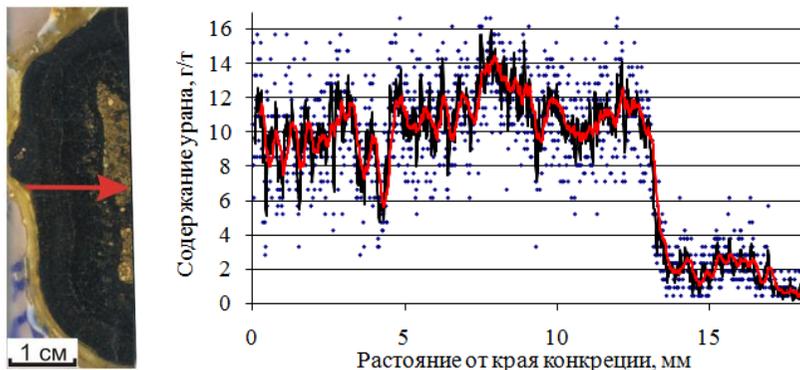


Рис. 3. Распределение урана вдоль радиального профиля в образце конкреции от края к центру. Замеры плотности треков проводились с шагом 12,5 микрон.

Примечание: на препарате стрелкой показано положение профиля и направление подсчета треков. На графике точками изображены исходные данные, черной линией показан тренд линейной фильтрации по 5 значениям исходных данных, красной линией показан тренд линейной фильтрации по 20 значениям исходных данных.

Распределение кобальта – главного рудного элемента железомарганцевых образований, зафиксировано на поздних β -авторадиографиях, полученных после длительного остывания препаратов (750 суток). В распределении кобальта отчетливо проявлена картина внутренней структуры конкреции (сочетание концентрических и радиальных структур) (рис. 4), хорошо маркированы (светлые) прослой глинистого вещества. Для некоторых конкреций фиксируется максимум содержания кобальта в краевых частях оболочки – на авторадиографиях этих образцов выделяются области потемнения внешней части конкреции на расстоянии 3 – 5 мм от края. Кроме этих широких полос, часто на самом краю присутствует тонкая двойная тёмная каёмка шириной 0.5 – 1 мм, фиксирующая зону обогащения-обеднения кобальтом краевой части железомарганцевой конкреции.

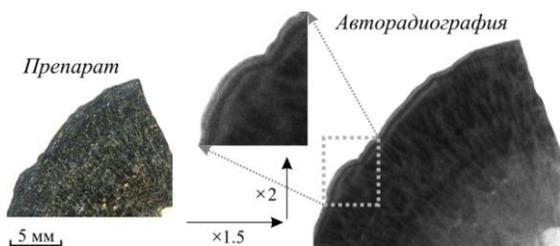
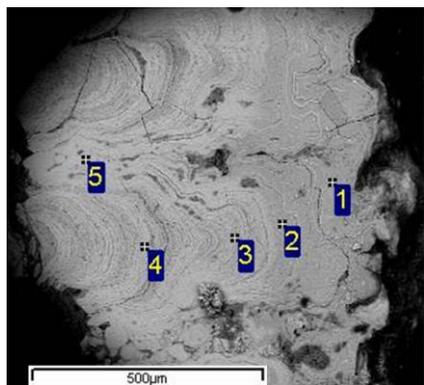


Рис. 4. Авторадиография, фиксирующая уменьшение содержания кобальта от края к центру железомарганцевой конкреции. При большем увеличении выявляется двойная каёмка в краевой части конкреции.

По данным сканирующей электронной микроскопии было установлено, что распределение главных рудных металлов – Mn, Co, Ni и Cu может значительно варьировать в пределах рудной оболочки. Кроме прослоев алюмосиликатного материала, обладающих контрастным составом по сравнению с железомарганцевыми слоями, в последних намечаются разные уровни ритмической слоистости (рис. 5). Подобный тип слоистости выявляется и на минеральном уровне. В наиболее тонких из установленных чередующихся слоёв, с мощностью 1-2 мкм, содержание основных оксидов, Mn и Fe, меняется в 1,5-2 раза, а изменение содержания Ni и Cu можно оценить как десятикратное.



Были выявлены микро-частицы минералов, содержащих молибден (молибдит – MoO_3), свинец (фторхлорид свинца) и уран (трёгерит – $\text{U}_3\text{O}_6[\text{AsO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (рис. 6).

Рис. 5. Снимок краевой части конкреции, выполненный на сканирующем электронном микроскопе.

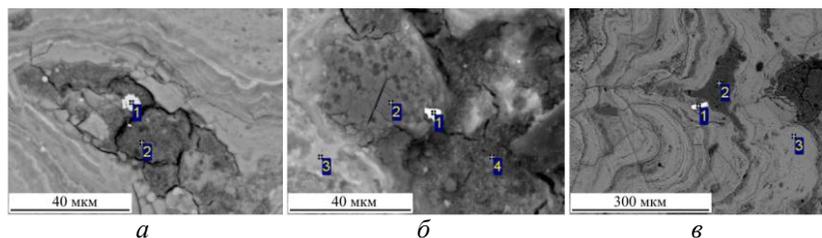


Рис. 6. Находки минеральных фаз Pb (а), U (б), Mo (в) в железомарганцевой оболочке конкреции. Данные сканирующей электронной микроскопии. Режим обратно рассеянных электронов.

Глава 5. Экспериментальное моделирование процесса поглощения платины и золота веществом оболочки железомарганцевых руд

При экспериментальном моделировании процесса поглощения платины веществом ЖМК использовались выпиленные из конкреций пластинки и 3,5 % раствор морской соли, содержащий 3,03 мг/л хлорида платины. Платина до перевода в раствор была облучена потоком нейтронов, что позволило в дальнейшем фиксировать её относительные концентрации в системе по возникшим дочерним радиоизотопам, являющихся β и γ излучателями. Распределение платины, отложив-

шейся из раствора на поверхности срезов ЖМК, фиксировалось при помощи β -авторадиографического метода. При определении активности и относительной концентрации радионуклидов в системе использовался метод высококонцентрационной γ -спектрометрии.

На авторадиограммах, полученных с препаратов конкреций после эксперимента по взаимодействию с морской водой, содержащей Pt фиксируется изображение, отражающее пространственное распределение Pt (по радионуклидам ^{195m}Pt , ^{193m}Pt и ^{199}Au) на поверхности среза конкреций (рис. 7). Устанавливается неравномерное распределение Pt с максимальным обогащением в отдельных случаях краевых частей конкреций, а также микротрещинок и микровключений. Кроме того, отчетливо видно концентрически-слоистое распределение Pt с обогащением слоев состоящих преимущественно из гидроксидов Mn и Fe.

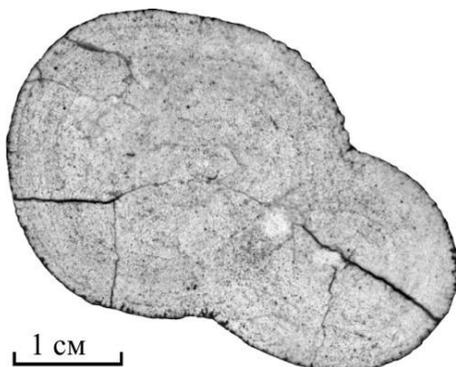


Рис. 7. Авторадиография, фиксирующая пространственное распределение Pt на срезе железомарганцевой конкреции, после эксперимента по взаимодействию с морской водой, содержащей Pt, меченную радионуклидами ^{195m}Pt , ^{193m}Pt и ^{199}Au .

В ходе эксперимента в растворе с конкрециями возникли колонии микроорганизмов – микроскопический гриб класса *Deuteromycetes*, рода *Penicillium*, подсекции *Lanata* активно поглощающий платину из раствора морской воды. Следует отметить, что в параллельно проводимом аналогичном эксперименте по отложению платины из морской воды на поверхности пластинок сульфидных руд колонии микроорганизмов не возникали.

Несколько из образовавшихся колоний микрогрибов были использованы в эксперименте по их взаимодействию с морской водой, содержащей золото меченное радионуклидом ^{198}Au .

После завершения экспериментов, колонии грибов были извлечены из раствора. Был проведен их γ -спектрометрический анализ и получены авторадиограммы фиксирующие распределение в них платины и золота (рис. 8). Установлено, что колонии микромицетов значительно более активно (примерно на 2 порядка) извлекают из морской воды платину по сравнению с золотом. Максимальные концентрации платины отмечаются в краевых периферических частях колоний, в полосе мощностью 1-2 мм, что соответствует сорбционному механизму извлечения платины из морской воды. Микровключений платины в мицелии грибов не установлено. Для золота, напротив, ус-

тановлены многочисленные обособления, соответствующие частицам микро- и наноразмерности, большая часть которых приурочена к крайним частям колоний. Кроме того, часть золота равномерно распределена в мицелии колоний грибов или обогащает гифы (рис. 8).

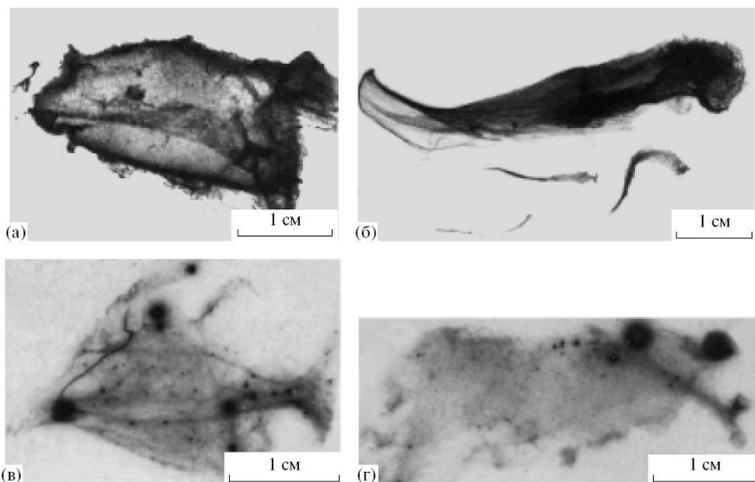


Рис. 8. Авторадиограммы фиксирующие распределение платины (а, б) и золота (в, г) в колониях нитчатых грибов после эксперимента по взаимодействию с морской водой содержащей платину и золото.

По данным изучения грибов (после эксперимента с Pt и Au) на сканирующем электронном микроскопе установлено, что колонии состоят из множества переплетенных гиф диаметром от 1 до 10 микрон. Количество гиф в разных частях колоний и их размер не остается постоянным. Они имеют утолщения и слияния, кроме того, на многих участках колонии содержат гроздевидные и кистевидные образования со скоплением спор (рис. 9, 10). Высокие содержания платины (на уровне первых процентов) были установлены на многих участках в колониях грибов, в то время как золото удалось четко диагностировать только в одном случае в форме шаровидной частички размером 0,3 микрона.

Высев с ЖМК на питательные среды был повторен трижды и во всех случаях удалось получить колонии грибов, с их характерными особенностям. В частности конидии гриба формируются в виде цепочек, которые располагаются гроздьями или кистями. Морфологические и микроморфологические особенности гриба позволяют отнести его к роду *Penicillium*. Кроме того, в результате изучения колоний грибов, выращенных на питательных средах, установлено, что они активно концентрируют элементы характерные для железомарганцевых конкреций. На рисунке 11 показано вегетативное тело микрогриба пронизанное гифами. Выявлено, что в стенках гиф и конидиях идет концен-

трирование Mn, Ni, Co и Cu, при этом соотношение хлора и натрия составляет 2:1. Также обнаружено, что в микромицетах, особенно в стенках гиф идет образование микровключений, состоящих в основном из кальция и фосфора (в апатитовом соотношении, на снимке видны белые шарообразные микрочастицы внутри гиф) (рис. 12).

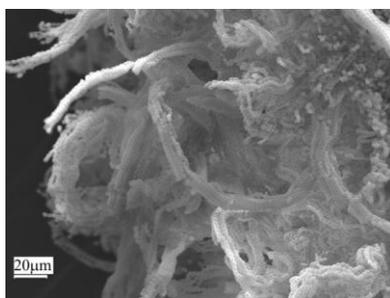
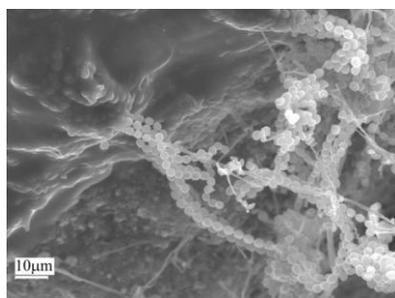
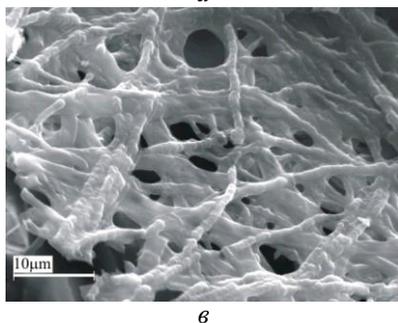
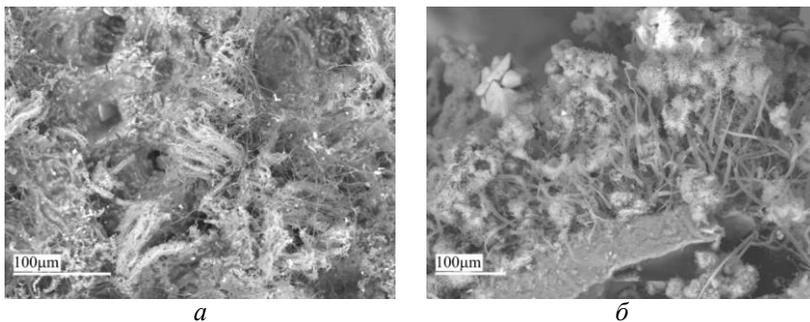


Рис. 9. Общий вид обрастания ЖМК колониями грибов. *а, в* – вид сверху, *б* – сбоку; в основании находится фрагмент железомарганцевой конкреции.

Рис. 10. Снимок вегетативного тела колонии грибов с конидиями (СЭМ).

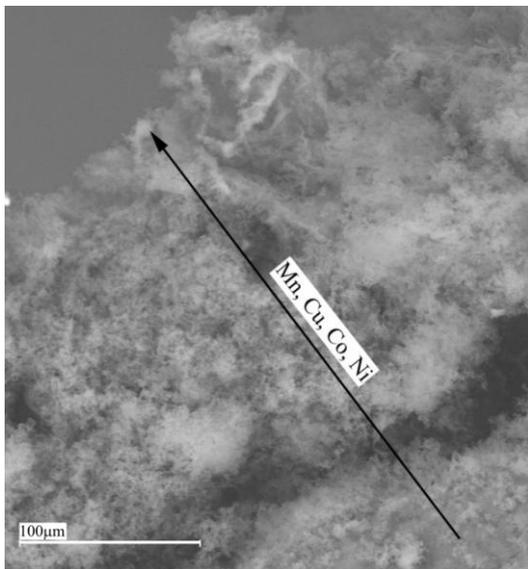


Рис. 11. Снимок, демонстрирующий вегетативное тело колонии грибов с гифами и конидиями, по данным СЭМ. Стрелкой показано направление перераспределения и максимального концентрирования элементов от фрагментов железомарганцевой конкреции к конидиям.

При исследовании вертикального строения колонии микромицета было выявлено, что концентрирование Mn, Cu, Ni и Co увеличивается от мицелия к конидиям (см. рис. 11). Данное поведение может быть связано с особенностями питания микромицетов, которым присущ осмотрофный тип питания, то есть всасывание питательных веществ всей поверхностью мицелия и их транспорт по гифам, конидиеносцам к конидиям.

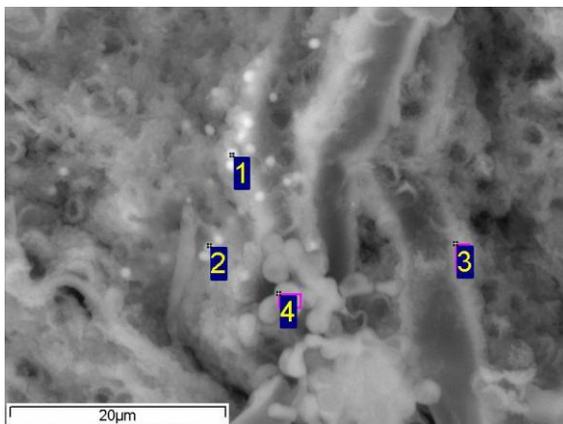


Рис. 12. Снимок, демонстрирующий вегетативное тело колонии грибов с гифами, в которых формируются шаровидные фосфатные образования (наиболее светлые на снимке) с соотношением кальция и фосфора, характерным для апатита. По данным СЭМ.

Причиной поглощения платины микрогрибами может быть высокая каталитическая способность платины (II), комплексы которой в водосодержащей среде являются основой для активации метана. Платина выступает как катализатор-окислитель, реализуя механизм $Pt^{IV}-CH_3$ и последующей реакцией с участием воды производя CH_3OH .

Заключение.

В результате исследования изменения элементного состава железомарганцевых руд гайота Ламонт с глубиной их отбора установлено, что элементы ассоциирующие с железом имеют в различной степени выраженную положительную корреляцию с глубиной, а элементы связанные с марганцем, как правило, убывают с глубиной отбора проб. Показано, что среднее содержание платины в железомарганцевых конкрециях гайота Ламонт снижается от 0,6 г/т на глубинах 1-2 км, до 0,3 г/т на глубинах 2,5-3,5 км. Содержание платины и серебра в конкрециях гайота Ламонт на 1 и более порядков выше по сравнению с остальными благородными металлами. На основании выщелачивания порошков железомарганцевых руд гайота Ламонт и поля Кларион-Клиппертон, установлено, что с нерастворимым осадком связано не более 5 % платины (вероятно, адсорбированной смешанослойными глинистыми минералами). При этом исследование тяжёлого шлиха промытого железомарганцевого вещества с помощью сканирующей электронной микроскопии не обнаружило минеральных форм платины.

Комплексное исследование на основе методов автордиографии, РФА СИ и электронной микроскопии позволило выявить неравномерное концентрически-зональное распределение рассеянной формы урана, кобальта и других элементов в рудной оболочке конкреций, в полной мере отражающее разные уровни ритмической слоистости на минералогическом уровне. Установлены как минимум две формы нахождения урана, молибдена и свинца: рассеянная и минеральная. Присутствие минеральных форм урана (трёгерита – $U_3O_6[AsO_4]_2 \cdot 12H_2O$) в океанических железомарганцевых конкреция в литературе ранее не упоминалось.

Экспериментальные исследования поглощения благородных металлов конкрециями из растворов выявили участие в этом процессе микроорганизмов – микрогрибов класса *Deuteromycetes*, рода *Penicillium*, которые селективно извлекали из морской воды платину, оставляя иридий и золото в растворе. Следует заметить, что для океанических железомарганцевых руд также характерно обогащение платиной при низких концентрациях остальных благородных металлов (за исключением серебра). При высеве этих микрогрибов на питательные среды установлено обогащение колоний рудными элементами (Mn, Ni, Cu, Co) и P конкреций за счет фрагментов их железомарганцевых оболочек. В пользу вывода о том, что выявленные микроорганизмы характерны именно для океанических железомарганцевых руд, свидетельствует их присутствие в железомарганцевых конкрециях, поднятых в

различных частях Тихого океана (Магелановы горы, возвышенность Маркус-Уэйк, поле Кларион-Клиппертон), в двух рейсах НИС. Кроме того, чистота экспериментов подтверждается тем, что в параллельно проводимом эксперименте по взаимодействию пластинок сульфидных руд с растворами, содержащими благородные металлы, микроорганизмы не были обнаружены.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. *Белянин Д.К.* Исследование распределения и механизмов концентраций металлов платиновой группы (Ir и Pt) в океанических железомарганцевых конкрециях гайота Ламонт и поля Кларион-Клиппертон (Тихий океан) // *Материалы XLII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»*. Новосибирск, 2004. С. 155-156.
2. *Белянин Д.К.* Применение метода (n,f)-авторадиографии при выявлении пространственного распределения урана в океанических железомарганцевых конкрециях (Кларион-Клиппертон, Тихий океан) // *Тезисы докладов Второй Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле*, Новосибирск, 2004. С. 20-21.
3. Жмодик С.М., Верховцева Н.В., Миронов А.Г., Жмодик А.С., *Белянин Д.К.* Применение авторадиографического метода при изучении пространственного распределения и форм нахождения благородных металлов в минералах и рудах // В кн.: *Современные методы оценки технологических свойств труднообогатимого и нетрадиционного минерального сырья благородных металлов и алмазов и прогрессивные технологии их переработки*. Материалы Международного Сопсовещания «Плаксинские чтения», г. Иркутск 13-17 сентября 2004 г. М.: Альтекс, 2004. С. 36-37.
4. Жмодик С. М., *Белянин Д. К.*, Миронов А. Г., Намсараев Б. Б., Пархоменко В.С., Федорин М. А. Экспериментальное исследование пространственного распределения Au, Pt и Ir в океанических железомарганцевых конкрециях поля Кларион-Клиппертон) // *Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока: рудообразующие системы месторождений комплексных и нетрадиционных типов руд: Материалы научной конференции*. Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 2005. Т. 1. С. 233-236.
5. Жмодик С. М. Верховцева Н.В., Миронов А. Г., Жмодик А.С., *Белянин Д. К.* Применение авторадиографического метода при изучении пространственного распределения и форм нахождения благородных металлов в минералах и рудах // В кн.: *Гравитационные методы обогащения. Современное обогатительное оборудование и новые технологии для переработки минерального сырья*. Новосибирск: Сибпринт, 2005. С. 100-115.
6. Жмодик С.М., Аношин Г.Н., Соболев Н.В., Миронов А.Г., Михлин Ю.Л., Таусон В.Л., Спиридонов А.М., Логвинова А.М., *Белянин Д.К.* и др. Роль наночастиц в геологических процессах рассеяния и концентрации благородных и редких элементов // В кн.: *Наука и нанотехнологии*. Материалы научной сессии Президиума Сибирского отделения РАН 22 декабря 2006г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. С. 208-226.

7. Жмодик С.М., *Белянин Д.К.*, Миронов А.Г., Пархоменко В.С., Титов А.Г., Теплякова Т.В., Цимбалист В.Г., Татаринов А.В. Роль биогенного фактора в накоплении Pt океаническими железомарганцевыми конкрециями // *Материалы Международной научной конференции посвященной 100-летию со дня рождения академика К.И. Лукашева 14-16 марта 2007г.*, Минск: Издательский центр БГУ, 2007. С. 77-80.
8. Жмодик С.М., Миронов А.Г., Аношин Г.Н., Михлин Ю.Л., Таусон В.Л., Спиридонов А.М., Верховцева Н.В., *Белянин Д.К.* и др. Наночастицы в геологических процессах рассеяния и концентрации благородных и редких элементов // В кн.: *Материалы Всероссийской конференции «Геохимия и рудообразование радиоактивных, благородных и редких металлов в эндогенных и экзогенных процессах»*, г. Улан-Удэ 16-18 апреля 2007. г. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2007. С.15-17.
9. Жмодик С.М., Жмодик А.С., Акимцев В.А., Мельгунов М.С., Верховцева Н.В., Аношин Г.Н., *Белянин Д.К.* Золото-урановая ассоциация в гидротермальных системах Срединно-Атлантического хребта // В кн.: *Материалы Всероссийской конференции «Геохимия и рудообразование радиоактивных, благородных и редких металлов в эндогенных и экзогенных процессах»*, г. Улан-Удэ 16-18 апреля 2007. г. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2007. С. 138-139.
10. Zhmodik S.M., *Belyanin D.K.*, Mironov A.G., Parkhomenko V.S., Titov A.G., Teplyakova T.V., Tsimbalist V.G., Nemirovskaya N.A., Lavrentjeva E.V., Bogush A.A., Tatarinov A.V. Role of biogenic factor in platinum accumulation by oceanic iron-manganese nodules // II International Conference "Biosphere Origin and Evolution". Lutraki, Greece, 28 October – 2 November 2007.
11. Жмодик С.М., Миронов А.Г., Аношин Г.Н., Михлин Ю.Л., Таусон В.Л., Спиридонов А.М., Верховцева Н.В., *Белянин Д.К.* и др. Наночастицы благородных и редких элементов в геологических процессах // В кн.: *Материалы Всероссийской научной конференции «Проблемы геохимии эндогенных процессов и охрана окружающей среды»*. Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, 2007. С. 145-148.
12. Zhmodik S.M., *Belyanin D.K.*, Phedorin M.A., Bobrov V.A., Kolmogorov Y.P., Parkhomenko V.S., Zolotarev K.V., Shaporenko A.D. Total and local multicomponent analysis of oceanic Fe-Mn nodules using method of XRF-SR, INAA and autoradiography // XVII International Synchrotron Radiation Conference SR-2008. Novosibirsk, Russia. 15 - 20 June 2008.
13. Жмодик С. М., *Белянин Д. К.*, Миронов А. Г., Пархоменко В. С., Титов А. Г., Теплякова Т. В., Цимбалист В. Г., Татаринов А.В. Роль биогенного фактора в накоплении платины океаническими железомарганцевыми конкрециями // *Доклады РАН*, 2009. Т. 426, № 5. С. 658-663.
14. Жмодик С. М., *Белянин Д. К.*, Богуш А.А. Роль микроорганизмов в накоплении платины и других металлов океаническими железомарганцевыми конкрециями // В кн.: *Экологическая, биотехнологическая, медицинская и теоретическая микробиология*. Под.ред. В.В. Власова, А.Г. Дегеремеджи, Н.А. Колчанова, В.Е. Репина. Новосибирск: НИСО РАН, 2010. С. 191-205. (в печати)