

УДК 553.251.2+553.661.2(470.21)

А. А. Компанченко, А. В. Волошин, М. Ю. Сидоров

Минералы Fe в зоне окисления колчеданных руд Южно-Печенгской структурной зоны, Кольский регион: идентификация методом рамановской спектроскопии*

Приведены данные по исследованию минералов железа, формирующихся в зоне окисления колчеданных руд. Минералы представлены двумя группами: оксиды – гётит и лепидокрокит, сульфаты – мелантерит и роценит. Диагностика минералов производилась с применением рамановской спектроскопии, данные подтверждались с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Полученные рамановские спектры сравнивались со спектрами из известных баз данных и результатами предыдущих исследований этих групп минералов. Гётит и лепидокрокит являются полиморфными модификациями, которые образуются в специфических условиях под действием особых растворов. Для гётита диагностическими являются полосы 243 см^{-1} , 300 см^{-1} , 391 см^{-1} , 480 см^{-1} , 552 см^{-1} , 681 см^{-1} , 995 см^{-1} . Диагностические полосы лепидокрокита – 252 см^{-1} , 381 см^{-1} , 528 см^{-1} , 652 см^{-1} . Обнаруженные в прожилках гётита мелкие кристаллы диагностированы как магнетит, его диагностические полосы – 678 см^{-1} , 549 см^{-1} и 316 см^{-1} . Гётит и лепидокрокит образуются на поверхности сложного пирит-марказитового агрегата со структурой "птичий глаз". Присутствие и пирита, и марказита подтверждается рамановским спектром, на котором проявились полосы как пирита – 343 см^{-1} и 403 см^{-1} , так и марказита – 323 см^{-1} и 386 см^{-1} . Мелантерит и роценит образуются при воздействии поверхностных вод на колчеданные руды или другие легкоразлагающиеся железосодержащие минералы, а также в замкнутых пространствах с высокой влажностью. Рамановские спектры минералов хорошо отличаются друг от друга, что дает возможность надежно диагностировать их. На спектрах проявлены колебания анионной группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ в области $990\text{--}1\,010\text{ см}^{-1}$ и колебания Н–О–Н в области $3\,000\text{--}4\,000$ и $1\,500\text{--}1\,700\text{ см}^{-1}$. В результате проведенных исследований авторы пришли к выводу, что рамановская спектроскопия может использоваться как надежный метод диагностики минеральных фаз.

Ключевые слова: железо, оксиды, сульфаты, рамановская спектроскопия, Кольский регион.

Введение

Колчеданные пирротиновые руды развиты на участке Брагино, который расположен в осевой части Южно-Печенгской структурной зоны, Кольский регион. Центральная его часть представлена метапироксальтами. На северном и южном флангах участка развиты вулканогенно-осадочные образования. В вулканитах, преимущественно за пределами участка, закартированы малые тела диоритов, гранит-порфиоров, лампрофиоров, сиенитов. По вулканогенно-осадочным толщам широко развиты метасоматические образования – кварциты, березиты, листовиты, основные метасоматиты, альбититы [1].

По текстурным признакам руды разделены на четыре типа: массивные, полосчатые, вкрапленные и брекчиевидные. Главные рудные минералы – пирротин, марказит, пирит, халькопирит, сфалерит. Второстепенные рудные минералы – галенит, молибденит, арсенопирит, пентландит, кобальтин, теллуриды золота, серебра, палладия, висмута. По колчеданным рудам широко развита вторичная минерализация, представленная двумя типами минерализации: оксидная – гётит и лепидокрокит, сульфатная – мелантерит и роценит.

В качестве основного метода диагностики использовался метод рамановской спектроскопии. Данный метод не требует особой пробоподготовки, спектры можно регистрировать как с полированных аншлифов, так и с отдельных выделений минералов в образцах. Этот метод экспрессный – на получение спектра требуется от 2 до 10 минут. Каждый минерал обладает своим собственным рамановским спектром, поэтому при наличии базы данных спектров определить минерал не составляет труда. Рамановская спектроскопия позволяет получать надежные спектры выделений минералов крайне малых размеров – от 10 мкм . В мировой литературе опубликованы тысячи рамановских спектров для сотен минеральных видов, в интернете доступна крупнейшая база данных рамановских спектров минералов RRUFF (rruff.info). В данной работе мы продемонстрируем возможность диагностики минералов методом рамановской спектроскопии на примере вторичных минералов зоны окисления колчеданных руд.

Материалы и методы

Изучение минералов колчеданных руд проводилось авторами на оптическом микроскопе AxioPlan в отраженном поляризованном свете с блоком видеорегистрации. Исследование фазовой и внутрифазовой

* Материалы этой статьи были доложены на конференции GeoRaman–2016, 9–15 июля, г. Новосибирск [2].

неоднородности минералов осуществлялось при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 с оценкой состава минеральных фаз посредством энергодисперсионного спектрометра Bruker X-Flash 5010 в Геологическом институте КНЦ РАН (аналитик А. В. Базай). Рентгенограммы порошка минералов получены на рентгеновском аппарате УРС-55. Для исследованных минералов авторами выполнена регистрация рамановских спектров на спектрометре Alpha XR ThermoScientific, микроскоп Olympus BX51, объектив 100x, лазер 532 nm, фокальное отверстие 100 мкм, мощность лазера 80 % от 30 mW, время экспозиции 5 с, число повторений 10 (для оксидов). Для сульфатов – мощность лазера 10 % от 30 mW, время экспозиции 10 с, число повторений 10. Спектры регистрировались в диапазоне от 100 до 4000 cm^{-1} . Исследования методом рамановской спектроскопии выполнялись в Институте геологии КарНЦ РАН (г. Петрозаводск).

Результаты и обсуждение

Гётит $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ и лепидокрокит $\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ являются главными и наиболее распространенными вторичными минералами, образующимися на поверхности колчеданных руд в зоне их окисления. Эти минералы являются полиморфными модификациями.

Согласно [3] гётит – наиболее распространенный минерал, проявляющийся в большинстве случаев как продукт выветривания железосодержащих минералов, а также в виде осадка в болотах и родниках. Лепидокрокит менее распространен, чем гётит, но обладает схожим парагенезисом, и эти минералы часто встречаются совместно. Гидролиз жидких солей Fe^{3+} приводит к образованию оксидов железа, включая гётит и лепидокрокит, или их смеси. Однако только гётит образуется при осаждении из раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, тогда как и гётит и лепидокрокит могут осаждаться из раствора $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ [3].

В зоне окисления колчеданных руд участка Брагино гётит образует корки и почковидные агрегаты в зоне окисления, а также заполняет трещины и полости в массивных колчеданных рудах (содержание сульфидов более 80 %). При наблюдении в оптическом микроскопе в отраженном свете гётит обладает едва заметной зональностью, однако изучение в сканирующем электронном микроскопе показало внутрифазовую однородность минерала (рис. 2). Согласно химическому составу это типичный гётит без каких-либо примесей. В табл. 2 приведен набор мод рамановского спектра, полученного для гётита. Значения мод и интенсивность пиков на спектре хорошо согласуются с данными предыдущих исследователей [4], что доказывает верную диагностику минерала. В гётите наблюдаются кристаллы октаэдрической формы и ксеноморфные зерна изотропного минерала (рис. 2). Размер зерен этого минерала не превышает 30–40 μm . Согласно анализу химического состава минерал является практически чистым оксидом железа с некоторой примесью SiO_2 (менее 2 %). Зарегистрированный рамановский спектр позволил однозначно определить, что данная фаза является магнетитом, его основные моды соответствуют модам, приведенным в литературе другими исследователями (табл. 2). Генетическая позиция магнетита пока остается невыясненной.

Как видно на рис. 2, гётит образуется на поверхности сложного пирротин-марказитового агрегата, где марказит образуется по пирротину и формирует типичную для него структуру "птичий глаз". Известно, что в зоне окисления пирротин легче всего разлагается с образованием оксидов Fe [5]. В табл. 1 приведены моды, полученные авторами для марказита со структурой "птичий глаз", а также данные, полученные предыдущими исследователями [6]. На спектре на рис. 2 хорошо видно, что в дополнение к модам марказита (391 cm^{-1} , 328 cm^{-1}) проявляются моды, характерные для пирита (405 cm^{-1} , 342 cm^{-1}). Это может быть свидетельством того, что в данном случае структура "птичий глаз" образована смесью марказита и пирита.

Таблица 1. Частоты колебаний в спектрах пирита и марказита при комнатной температуре, cm^{-1}
Table 1. Raman bands (in cm^{-1}) for pyrite and marcasite at room temperature

Данные исследования	Sanchez–2016	
	Пирит	Марказит
405	403	
391	379	386
342	343	
328		323

Лепидокрокит образует таблитчатые кристаллы до 30 μm на поверхности гётита (рис. 1, 2). Изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе, показывают, что лепидокрокит, как и гётит, обладает внутрифазовой однородностью, а химический анализ не выявил каких-либо примесей. На рамановском спектре лепидокрокита на рис. 2 показаны главные моды для этого минерала, которые так же хорошо согласуются с предыдущими исследованиями (табл. 2).

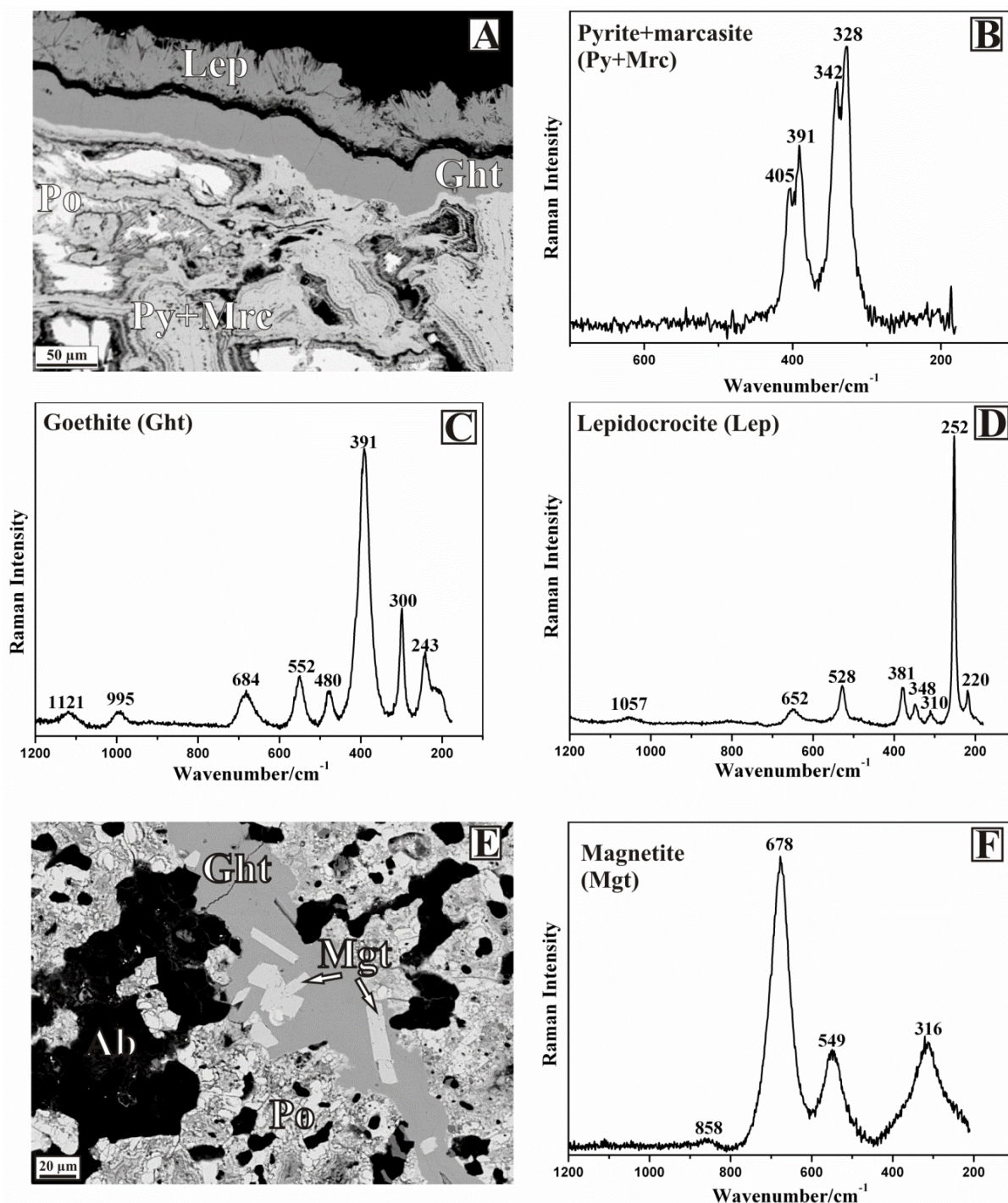
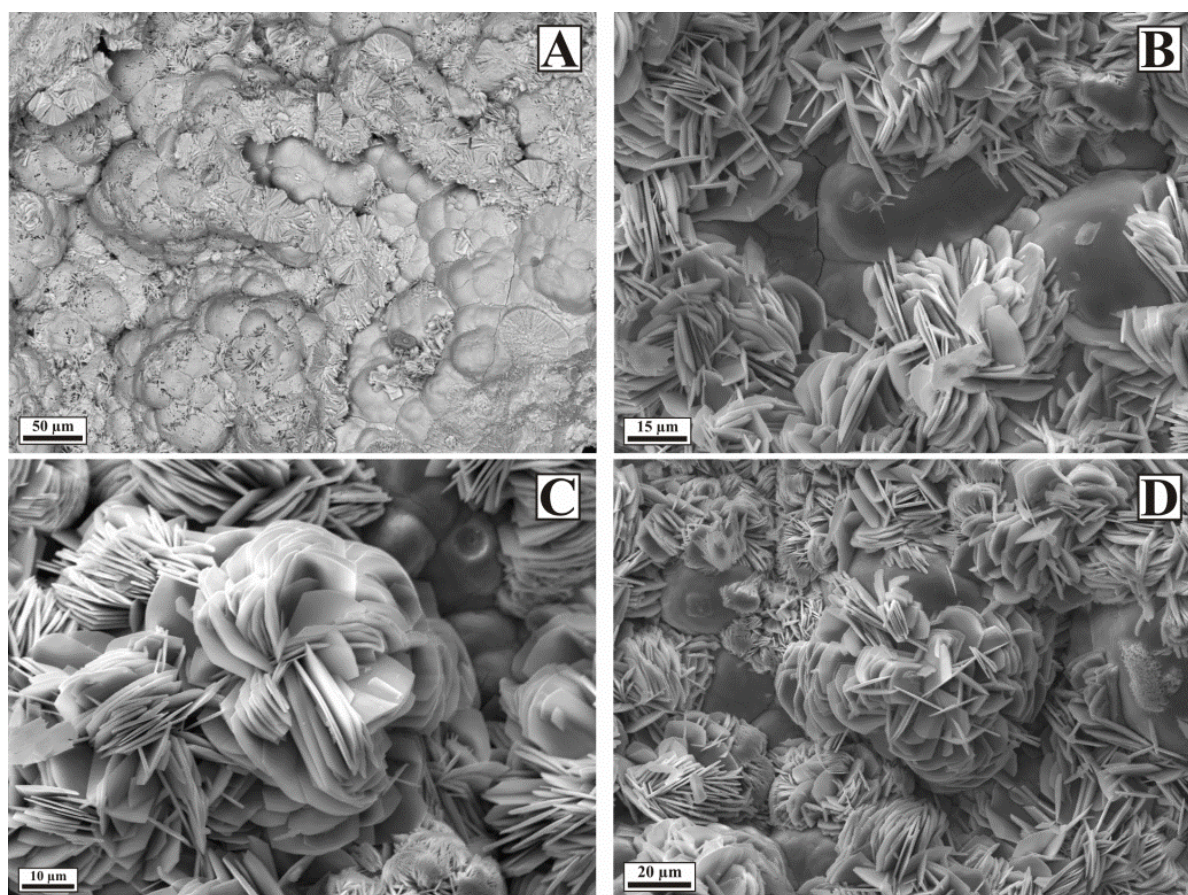


Рис. 1. Морфология минералов в зоне окисления колчеданных руд. А – сложный агрегат пирротина и смеси марказита и пирита со структурой "птичий глаз", изображение в BSE (обратно рассеянные электроны), Ght – гётит; Lep – лепидокрокит; Po – пирротин; Py – пирит; Mrc – марказит; рамановские спектры В – смеси марказита и пирита, С – гёита, D – лепидокрокита. Е – кристаллы магнетита в гётите, снимок в BSE, Mgt – магнетит; Ab – альбит. F – рамановский спектр магнетита

Fig. 1. Morphology of minerals in the oxidation zone (A), BSE image (Ght – goethite; Lep – lepidocrocite; Po – pyrrhotite; Py – pyrite; Mrc – marcasite) and the Raman spectra of Py-Mrc aggregate (B), goethite (C), and lepidocrocite (D). E – crystals of magnetite in goethite, BSE image. F – Raman spectrum of magnetite

Таблица 2. Частоты колебаний в спектрах гётита, лепидокрокита и магнетита при комнатной температуре, см⁻¹Table 2. Raman bands (in cm⁻¹) for goethite, lepidocrocite and magnetite at room temperature

Гётит		Лепидокрокит		Магнетит	
Данные исследования	DeFaria-1997	Данные исследования	DeFaria-1997	Данные исследования	DeFaria-1997
3 756		3 706			
3 511		3 379			
3 167		3 089			
1 121		1 057			
995	993		719		
681	685	652	650	678	662
552	550	528	522	549	513
					533
480	479		493		
391	385	381	373	316	301
		348			
300	299	310			
243	243	252	245		
		220			

Рис. 2. Морфология лепидокрокита. А – снимок в BSE, В–D – снимки в SE (вторичные электроны)
Fig. 2. Morphology of lepidocrocite. A – BSE image; B–D – SE image

Мелантерит $\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$ – водный сульфат железа, образующийся при разложении пирита или других минералов железа под действием поверхностных вод [7]. Нами было замечено, что на образцах колчеданных руд, оставленных на некоторое время в ящиках, а также на полированных аншлифах через некоторое время появляется неизвестный минерал в виде белого налета. Поэтому был проведен следующий

эксперимент. Образцы колчеданных руд были разрезаны на несколько частей и промыты в потоке водопроводной воды. Затем образцы были оставлены в темной непроветриваемой комнате с обычными условиями (комнатная температура, нормальное давление). Через несколько часов на влажной поверхности свежего спила начали образовываться прозрачные, иногда голубоватые, кристаллики таблитчатого облика, размером не более 1 мм, со сложной ступенчатой поверхностью (рис. 3). Сразу же был записан рамановский спектр данного минерала, показанный на рис. 4, который практически полностью соответствует спектру мелантерита, полученному другими исследователями (табл. 3). Через некоторое время на открытом воздухе мелантерит в процессе дегидратации начинает замещаться белым хлопьевидным или волокнистым минералом роценитом $\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 4\text{H}_2\text{O}$ вплоть до полного исчезновения мелантерита (рис. 3). Рамановский спектр роценита, зарегистрированный авторами, показывает хорошее соответствие со спектрами предыдущих исследователей (табл. 3). Однако как в случае с мелантеритом, так и с роценитом, полученные спектры имеют некоторые отличия. Это может быть связано с тем, что на самом деле мы имеем дело не с чистыми минералами, а с некоторыми смесями с преобладанием сульфатов железа, так как поверхности образцов не были идеально чистыми, и использовалась обычная водопроводная вода.

Таблица 3. Частоты колебаний в спектрах мелантерита и роценита при комнатной температуре, cm^{-1}
Table 3. Raman bands (in cm^{-1}) for melanterite and rozenite at room temperature

Мелантерит		Роценит	
Данные исследования	Chio–2006	Данные исследования	Chio–2006
	3 506	3 518	3 533
3 447	3 436	3 448	3 438
	3 371	3 394	3 376
			3 334
3 263			
2 690			
	1 648		1 679
	1 625		1 629
1 589		1 602	1 590
1 452			
1 352			
			1 176
	1 138	1 158	1 146
	1 102		1 096
1 021	1 075	1 083	1 071
989	976	1 003	990
			659
621	619	622	622
			607
	565		582
		491	480
469	465		
	446		456
396	376		382
332			346
			286
	264		
	241		240
222		225	
	206		211
	185		168
	135		148
			106
			94

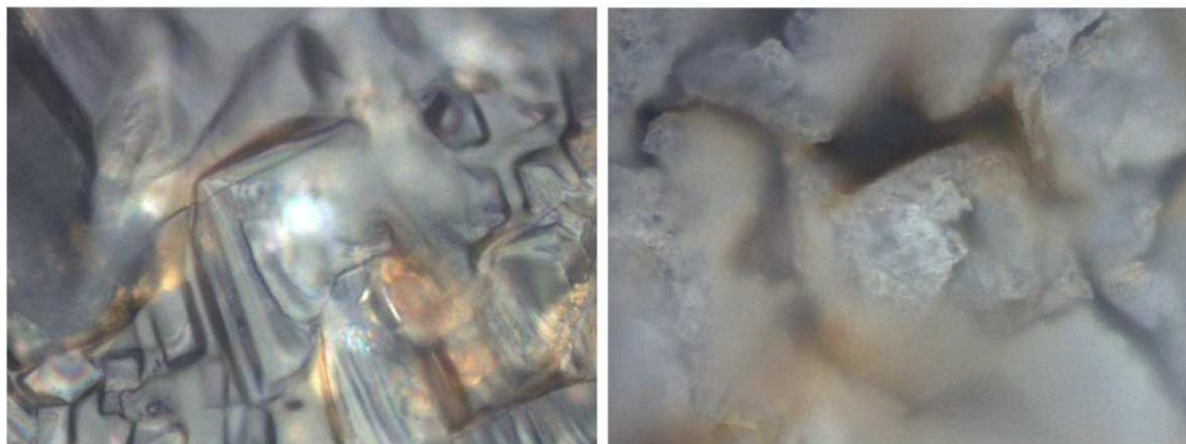


Рис. 3. Левое изображение – прозрачные кристаллы мелантерита со ступенчатой поверхностью; правое изображение – хлопьевидные кристаллы роценита. Оптические снимки. Поле зрения 5 мм
Fig. 3. The left image – crystals of melanterite; the right image – crystals of rozenite. Optical images. Field of view is 5 mm

Мелантерит и роценит являются водными сульфатами, что проявляется на их рамановских спектрах в области колебаний $3\ 000\text{--}4\ 000$ и $1\ 500\text{--}1\ 700\ \text{cm}^{-1}$, отвечающих колебаниям Н–О–Н (рис 4, 5). Характеристическими (диагностическими) для данных сульфатов являются пики в области $990\text{--}1\ 010\ \text{cm}^{-1}$, отвечающие колебаниям анионной группы $[\text{SO}_4]^{2-}$.

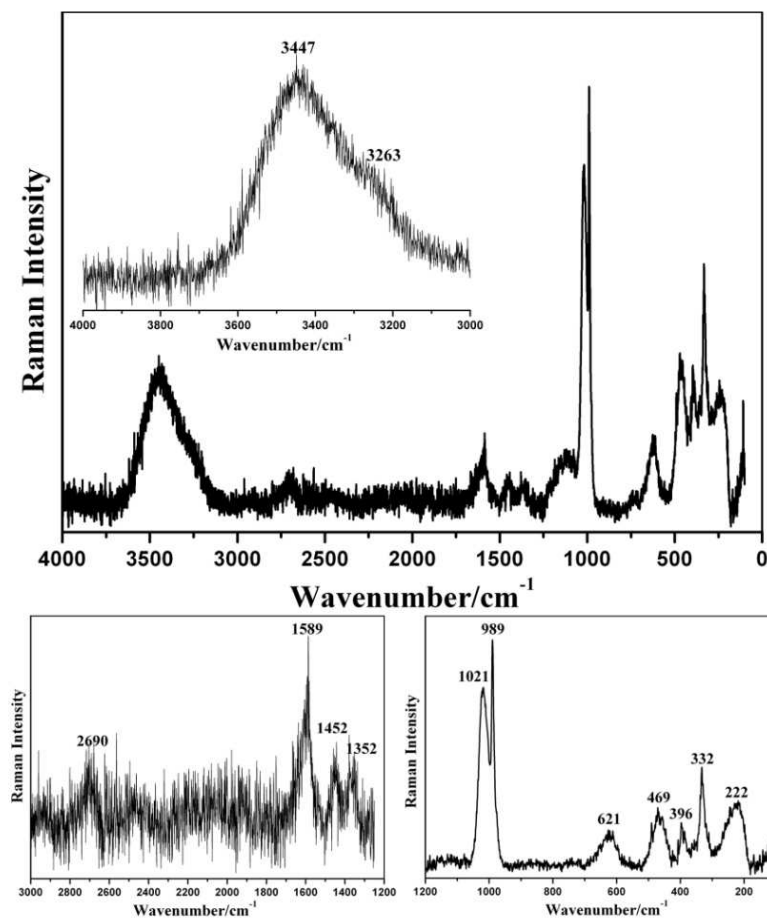


Рис. 4. Рамановский спектр мелантерита
Fig. 4. Raman spectrum of melanterite

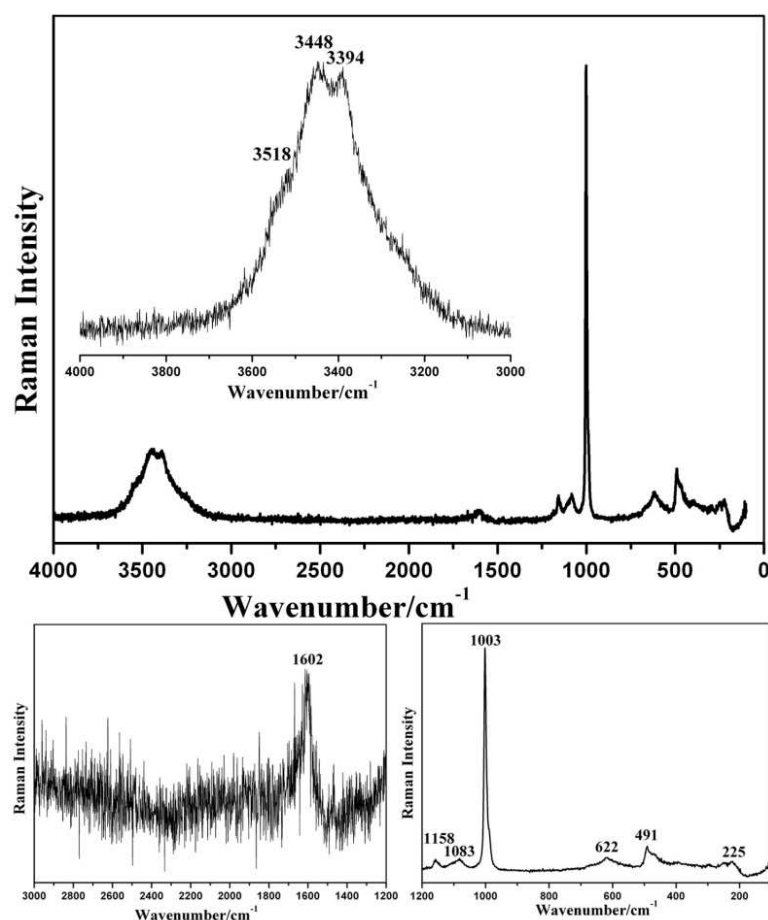


Рис. 5. Рамановский спектр роценита
Fig. 5. Raman spectrum of rozenite

Следует отметить, что образование мелантерита и роценита приводит к практически полному разрушению образцов колчеданных руд, особенно быстро разрушаются полированные поверхности аншлифов. Поэтому после работы с данными колчеданными рудами следует тщательно чистить инструменты (станки для распиливания, бензорезы и т. д.), чтобы не допустить роста этих минералов внутри инструментов из шлама, так как это может привести к поломке инструментов.

Заключение

Данная статья содержит краткую информацию о диагностике вторичных минералов в зоне окисления колчеданных руд Южно-Печенгской структурной зоны, Кольский регион. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований этих групп минералов, кроме того подтверждаются методами рентгеновской дифракции.

Минералы системы гётит – лепидокрокит являются полиморфными модификациями, они образуются на завершающей стадии формирования колчеданных руд под воздействием специфических растворов на сульфиды, представленные пирротинном, а также смесью марказита и пирита с типичной структурой "птичий глаз". Минералы ряда мелантерит – роценит являются сезонными образованиями и широко распространены в природе. Эти минералы образуются на открытом воздухе за считанные часы, что и было показано в данном эксперименте. Их появление и дальнейшее преобразование приводит к разрушению колчеданных руд. Мелантерит на открытом воздухе за некоторое время полностью замещается роценитом, поэтому необходимо хранить его в герметичных емкостях.

Авторы пришли к выводу, что метод рамановской спектроскопии может использоваться в качестве инструмента для быстрой диагностики как минералов – полиморфных модификаций, так и для новообразованных минералов без какой-либо специальной пробоподготовки.

Благодарности

Авторы благодарят Е. А. Селиванову и М. В. Торопову за диагностику минералов методом рентгенограммы порошка, а также сотрудников Института геологии КарНЦ РАН за возможность провести исследования на рамановском спектрометре Alpha XR ThermoScientific.

Библиографический список

1. Ахмедов А. М., Вороняева Л. В., Павлов В. А. и др. Золотоносность Южно-Печенгской структурной зоны (Кольский полуостров): типы проявлений и перспективы выявления промышленных содержаний золота // Региональная геология и металлогения. 2004. № 20. С. 143–165.
2. Kompanchenko A. A., Voloshin A. V., Sidorov M. Yu. Minerals of Fe in oxidation zone of massive sulfide ore – identification by Raman spectroscopy. XII International Conference "GeoRaman–2016", Abstract Volume: Abstract of the XII International Conference "GeoRaman–2016", Novosibirsk, June 9–15, 2016. P. 106.
3. Bowles J. F. W., Howie R. A., Vaughan D. J., Zussman J. Non-silicates: oxides, hydroxides and sulphides. London : The Geological Society, 2011. 2nd Edition, V. 5A. 920 p.
4. De Faria D. L. A., Silva S. V., de Oliveira M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. Journal of Raman Spectroscopy. 1997. V. 28. P. 873–878.
5. Бонштедт-Куплетская Е. М., Чухров Ф. В. [и др.]. Минералы. Справочник. Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 621 с.
6. Sanchez C., Flores E., Barawi M. et al. Marcasite revisited: optical absorption gap at room temperature. Solid State Commun. 2016. V. 230. P. 20–24.
7. Chio C. H., Sharma S. K., Muenov D. W. The hydrates and deuterates of ferrous sulfate (FeSO₄): a Raman spectroscopic study // Journal of Raman Spectroscopy. 2007. V. 38. P. 87–99.

References

1. Akhmedov A. M., Voronyaeva L. V., Pavlov V. A. et al. Zolotonosnost Yuzhno-Pechengskoy strukturnoy zony (Kolskiy poluostrov): tipy proyavleniy i perspektivy vyyavleniya promyshlennykh soderzhaniy zolota [Gold-bearing of the South-Pechenga structure zone (the Kola Peninsula): type of occurrences and prospects for identifying industrial gold content] // Regionalnaya geologiya i metallogeniya. 2004. N 20. P. 143–165.
2. Kompanchenko A. A., Voloshin A. V., Sidorov M. Yu. Minerals of Fe in oxidation zone of massive sulfide ore – identification by Raman spectroscopy. XII International Conference "GeoRaman–2016", Abstract Volume: Abstract of the XII International Conference "GeoRaman–2016", Novosibirsk, June 9–15, 2016. P. 106.
3. Bowles J. F. W., Howie R. A., Vaughan D. J., Zussman J. Non-Silicates: oxides, hydroxides and sulphides. The Geological Society, London, 2011, 2nd Edition, V. 5A, 920 p.
4. De Faria D. L. A., Silva S. V., de Oliveira M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. Journal of Raman Spectroscopy. 1997. V. 28. P. 873–878.
5. Bonshtedt-Kupletskaya E. M., Chuhrov F. V. [i dr.]. Mineraly [Minerals]. Spravochnik. Izd-vo AN SSSR, 1960. T. 1. 621 p.
6. Sanchez C., Flores E., Barawi M. et al. Marcasite revisited: optical absorption gap at room temperature. Solid State Commun. 2016. V. 230. P. 20–24.
7. Chio C. H., Sharma S. K., Muenov D. W. The hydrates and deuterates of ferrous sulfate (FeSO₄): a Raman spectroscopic study // Journal of Raman Spectroscopy. 2007. V. 38. P. 87–99.

Сведения об авторах

Компанченко Алёна Аркадьевна – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, аспирант; e-mail: komp-alena@yandex.ru

Kompanchenko A. A. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Ph.D. Student; e-mail: komp-alena@yandex.ru

Волошин Анатолий Васильевич – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, д-р геол.-мин. наук, гл. науч. сотрудник; e-mail: vol@geoksc.apatity.ru

Voloshin A. V. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Dr of Geol. & Miner. Sci., Principal Research Scientist; e-mail: vol@geoksc.apatity.ru

Сидоров Михаил Юрьевич – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник; e-mail: sidorov@geoksc.apatity.ru

Sidorov M. Yu. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Junior Researcher; e-mail: sidorov@geoksc.apatity.ru

A. A. Kompanchenko, A. V. Voloshin, M. Yu. Sidorov

Minerals of Fe in the oxidation zone of massive sulfide ore in the South Pechenga structure zone, Kola region: Identification by the Raman spectroscopy

The paper presents data on the study of iron-bearing minerals formed in the oxidation zone of massive sulfide ores. The minerals are represented by two groups: oxides, i. e. goethite and lepidocrocite, and sulfates, i. e. melanterite and rozenit. Mineral identification has been produced by Raman spectroscopy, these data have been confirmed by scanning electron microscopy and X-ray powder diffraction. The resulting Raman spectra have been compared with the spectra of the known database and the results of previous studies of these minerals. Goethite and lepidocrocite are polymorphic modifications formed under the specific conditions by the influence of special solutions. Goethite has diagnostic bands at 243 cm^{-1} , 300 cm^{-1} , 391 cm^{-1} , 480 cm^{-1} , 552 cm^{-1} , 681 cm^{-1} , and 995 cm^{-1} , diagnostic bands of lepidocrocite – 252 cm^{-1} , 381 cm^{-1} , 528 cm^{-1} , and 652 cm^{-1} . Discovered small crystals in the lepidocrocite veins have been diagnosed as magnetite, with diagnostic bands at 678 cm^{-1} , 549 cm^{-1} , and 316 cm^{-1} . Goethite and lepidocrocite are formed on the surface of a complex pyrrhotite-marcasite aggregate with "bird's-eye" structure. The presence of pyrite and marcasite is confirmed by Raman spectrum which has pyrite bands (343 cm^{-1} and 403 cm^{-1}) and marcasite bands (323 cm^{-1} and 386 cm^{-1}). Melanterite and rozenite are formed under the influence of surface water on sulfide ores or other readily degradable iron-bearing minerals, as well as in confined spaces with high humidity. Raman spectra of these minerals well differ from each other allowing them reliably diagnose. There are sulfate anion $[\text{SO}_4]^{2-}$ vibrations in the range of $990\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$, and vibrations of the H–O–H in the range of $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ and $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ on the spectra. As a result of the research the authors can certainly confirm that Raman spectroscopy can be used as a reliable method for mineral identification.

Key words: iron, oxides, sulfates, Raman spectroscopy, Kola region.