



УДК 553.32 (267)

Преобразование минералов марганца из морских и океанических железо– марганцевых образований при нагревании

Сучков И.А.

*Кандидат геолого – минералогических наук, доцент
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова*

Transformation of minerals of manganese from sea and oceanic ferromanganese educations when heating.

Suhkov I.A.

*Ph.D. of Geological and Mineralogical Sciences, Associate Professor
Odessa National University them I.I.Mechnykova*

Приведены данные изучения изменения минералогического состава железомарганцевых образований Индийского океана и Черного моря при нагревании. Полученные результаты позволили уточнить кристаллохимические особенности гидроокислов марганца. Предложена схема трансформационных преобразований гидроокислов марганца при нагревании. Выявленные особенности могут быть использованы при разработке технологических процессов обогащения морских и океанических железо-марганцевых образований

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время среди минеральных ресурсов Мирового океана особый интерес представляют железомарганцевые образования, которые являются комплексной рудой на медь, никель, кобальт, марганец и ряд других элементов.

Железомарганцевые образования океана подразделяются на железомарганцевые конкреции, корки и микроконкреции и могут иметь различный генезис (гидрогенный, диагенетический и гидротермальный). Железомарганцевые образования внутренних морей (Черное море, Балтийское море), в виду небольших содержаний цветных ме-

таллов, представляют практический интерес, прежде всего как природные сорбенты.

Железо-марганцевые образования имеют сложный минеральный состав. Их основу составляют гидроокислы Mn и Fe. Сложность диагностики минералов Mn состоит в том, что они плохо окристаллизованы, тонкодисперсные и дают тончайшие взаимные прорастания. Во многих случаях минералы Mn определялись как псиломелан, вернадит, тодорокит, 10 Å марганцевая фаза, рентгенаморфные окислы Mn и Fe, что объясняется трудностью и неоднозначностью их определения.

Большой вклад в понимание минералогии и кристаллохимии минералов Mn ЖМО внесли Ф.В. Чухров с соавторами [11], изучая их методом электронной микроскопии с микродифракцией электронов.

Переход к массовому определению минерального состава и уточнению кристаллохимических особенностей гидроксидов Mn стал возможен благодаря разработке специальной методики рентгендифракционного изучения этих образований [5–7]. Достоверная диагностика минералов Mn возможна с применением комплекса методов, включающего рентгеновскую дифрактометрию и микродифракцию электронов [1].

Достоверные данные о минералогии железомарганцевых образований и возможных трансформационных преобразования гидроксидов марганца необходимы в связи с их использованием как нового вида полезных ископаемых, а также в связи с решением вопросов их генезиса

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сотрудники Одесского университета имени И.И. Мечникова, начиная с 1980-ых годов, активно изучают железо-марганцевые образования Индийского океана. Отобранные во время экспедиций в Индийский океан образцы железомарганцевых образований послужили материалом для детального изучения их минерального состава (НИС «АНТАРЕС», рейсы № 1, 2, 3, 5; НИС «Феодосия») Основные особенности их минералогии описаны ранее [7–10]. Объектом исследования послужили образцы железомарганцевых конкреций Центральной и Западно-австралийской котловин, Восточно-Индийского хребта и района тройного сочленения Срединно-Индийских хребтов Индийского океана. Образцы железомарганцевых конкреций Каламитского поля (Черное море) предоставлены для исследования Пунько В.П. и были собраны во время тематических работ ДРГП «Причерноморгеология» [2–3]. Фазовый состав железомарганцевых конкреций изучался методом рентгеновской дифракции по методике разработанной ранее [5–7].



Был отобран ряд проб с широкими вариациями химического и минерального состава. Образцы отбирались таким образом, чтобы одна минеральная фаза гидроокислов марганца была представлена двумя пробами: с высоким и низким отношением марганца и железа и различными количествами никеля, кобальта и меди. Для исследования были выбраны наиболее часто встречающиеся в морских и океанических конкрециях минералы: вернадит, бернессит, бузерит I, смешанослойный асболан-бузерит, тодорокит.

Для изучения преобразования минерального состава железомарганцевых образований проводилось последовательное нагревание образцов в интервале температур 20-900°C. До температуры 500°C пробы нагревались на стеклянных подложках, а при более высоких температурах в корундовых тиглях. Отжиг проводился при заданной температуре в течение 1 часа.

Минеральный состав исходных проб и продуктов отжига проводился методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-3 по разработанной ранее методике [5-7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

В общем случае структурные преобразования окислов марганца из морских и океанических железо-марганцевых конкреций следующие. При температуре 100°C бузерит I переходит в бернессит, а у смешанослойного асболан-бузерита наблюдается сдвиг базальных рефлексов в сторону больших углов 2θ , что в обоих случаях связано с удалением воды из бузеритовых пакетов. В вернадите, бернессите и тодороките изменений не наблюдается.

При температуре 200°C на дифракционной картине бузерита I, бернессита, смешанослойного асболан-бузерита исчезают базальные рефлексы и остаются два отражения с $d = 2.44$ и $1.42 \text{ \AA}$, которые сохраняются до 600°C. На дифракционных картинах тодорокита при данных температурах рефлексы с $d = 9.5$ и $4.7 \text{ \AA}$ сохраняются, хотя интенсивность их падает.

При температуре 600°C начинается формирование следующих фаз окислов железа и марганца: гематит (Fe_2O_3), якобита (MnFe_2O_4), биксбиита ($(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$), и гаусманита (Mn_3O_4) которое продолжается до температуры 900°C. Формирующиеся при высоких температурах гематит, якобит, биксбиит и гаусманит имеет следующие структурные отличия. В гематите, имеющим плотнейшую гексагональную упаковку анионов кислорода, октаэдрические позиции заселены катионами железа. Структура якобита представляет собой плотнейшую кубическую упаковку

атомов кислорода, в которой октаэдрические и тетраэдрические позиции заселены катионами марганца и железа. У биксбиита катионами заселены только октаэдрические позиции. Гаусманит имеет кристаллическую структуру тетрагональной симметрии и её можно представить как плотнейшую кубическую упаковку атомов кислорода искаженную вдоль оси четвертого порядка.

В продуктах отжига окислов марганца выше 600°C мы наблюдаем смесь, перечисленных выше минералов.

Пробы, исходный минеральный состав которых является мономинеральным. Бузерит I и бернессит, характеризующиеся высоким соотношением марганца к железу (более 3) и различным количеством никеля кобальта и меди, переходят в гаусманит. Бузерит I, смешанослойный асболан-бузерит и бернессит и тодорокит, характеризующиеся средними соотношениями марганца к железу (отношение 1–3) и различными количествами никеля, кобальта и меди, переходят в смесь якобсита, биксбиита и гаусманита. Причем при увеличении отношения марганца и железа в исходной пробе количество якобсита уменьшается, а гаусманита увеличивается. При этом содержание изменения содержания никеля, кобальта и меди не влияет на минеральный состав продуктов отжига. Вернадит и бернессит с низким соотношением марганца к железу (менее 1) и низкими содержаниями никеля, кобальта и меди переходит в якобит с примесью гетита.

Продукты нагревания проб сложенных смесью смешанослойного асболан-бузерита и бернессита с средними отношениями марганца и железа и высокими (отношение 1–3) содержаниями кобальта меди и никеля (суммарное содержание от 0,5 до 1%) представлены смесью якобсита, биксбиита и гаусманита. Соотношения этих минералов в продуктах отжига, так же как и для мономинеральных образцов зависит от соотношения марганца и железа в исходной пробе. А количество кобальта, меди и никеля, а также исходный минеральный состав не влияет на структурные преобразования при температуре $600\text{--}900^{\circ}\text{C}$.

Определены размеры элементарных ячеек минералов продуктов отжига гидроокислов марганца из морских и океанических железомарганцевых образований. У якобсита во всех изученных образцах параметр a меняется незначительно и равен $8.462(7)\text{\AA}$. Также себя ведет и биксбиит ($a=9.406(8)\text{\AA}$). Параметры элементарной ячейки гаусманита меняются в большей степени. Параметр a меняется от $5.7418(4)\text{\AA}$ до $5.787(2)\text{\AA}$; параметр c от $9.269(6)\text{\AA}$ до $9.368(1)\text{\AA}$. Столь значительные колебания в параметрах элементарной ячейки гаусманита объясняется вхождением изоморфных примесей цветных металлов в структуру ми-



нерала. В литературе [4] приводятся сведения о гаусманите с примесью цинка, который в сравнении с обычным гаусманитом имеет повышенные значения параметра a и пониженные значения параметра c . По нашим данным увеличение содержания цветных металлов в исходных образцах дает аналогичную картину. Обогащение цветными металлами приводит к увеличению параметра a и уменьшению параметра c гаусманита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

В гидроокислах марганца со слоистой структурой (вернадит, бернессит, бузерит I, смешанослойный асболан-бузерит) при температуре выше 100°C на дифрактограммах остаются только рефлексы типа 100 и 110. Что объясняется тем, что удаление воды из структуры минерала приводит к нарушению периодичности кристаллической структуры вдоль оси c . Туннельная структура тодорокита до температуры 600°C остается устойчивой. При температуре 600°C и выше начинается образование гематита (Fe_2O_3), якобсита (MnFe_2O_4), биксбиита ($(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$), и гаусманита (Mn_3O_4).

Образование гематита и якобсита, либо биксбиита и гаусманита зависит только от соотношения марганца и железа в исходной пробе и не зависит от минерального состава исходного образца и содержания в нем никеля, меди и кобальта.

Характер преобразования гидроокислов марганца из морских и океанических железомарганцевых образованиях при температуре $200\text{--}500^{\circ}\text{C}$ отражает различие в структуре тодорокита и других изученных нами минералов (рис.1). Основу структуры гидроокислов марганца составляют $[\text{MnO}_6]$ октаэдры, различное сочленение которых дает слоистые (бузерит I, бузерит II, бернессит, асболана, вернадит) и туннельные (тодорокит, пиролюзит) структуры. В окислах марганца со слоистой структурой при температуре выше 100°C происходит разрыв водородных связей между слоями марганцевых октаэдров и разупорядочивание этих слоев вдоль оси c . Оставшиеся на дифрактограммах рефлексы с hkl 100 и 110 могут отвечать отражениям от неперіодически чередующихся вдоль оси c слоев марганцевых октаэдров. Подобная дифракционная картина характерна и для вернадита. Туннельная структура тодорокита до 600°C остантсѧ устойчивой.

Таким образом, картина превращений гидроокислов марганца при высоких температурах представляется следующим образом. При преобладании железа над марганцем в исходной пробе при высоких температурах

формируется гематит и якобит. При увеличении содержания марганца в исходной пробе в продуктах отжига гематит отсутствует, и совместно с якобитом образуется биксбиит. Далее с увеличением содержания марганца в исходной пробе в продуктах отжига появляется гаусманит, что соответствует области разрыва смесимости в данной системе. При дальнейшем увеличении отношения марганца и железа якобит прекращает формироваться и количество гаусманита возрастает.

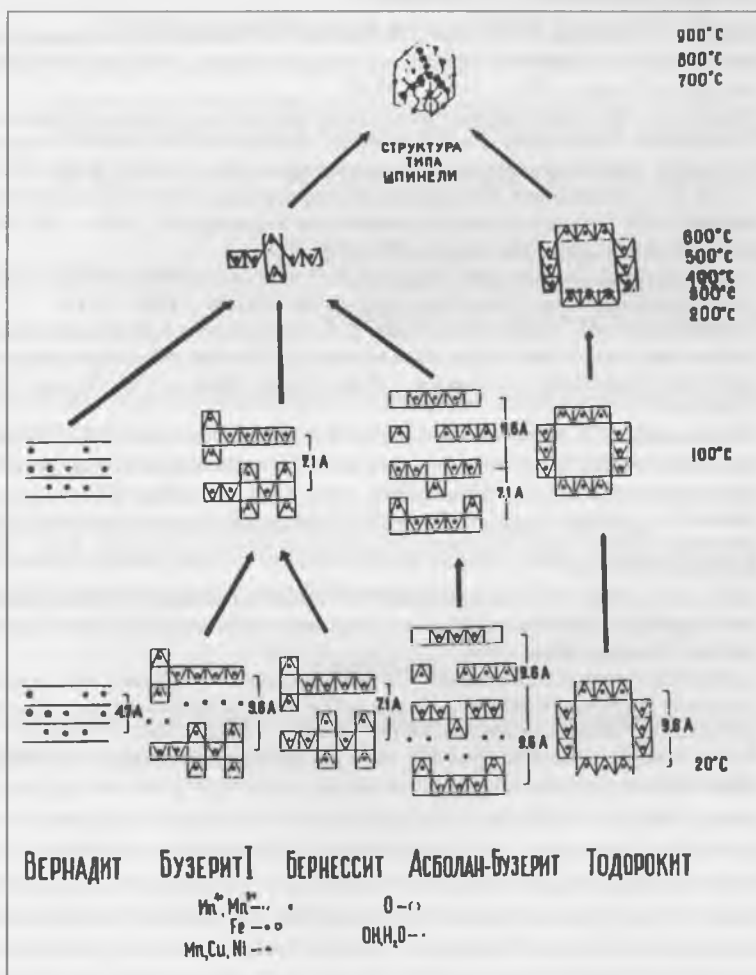


Рисунок 1. Схема преобразований гидроокислов марганца из морских и океанических железомарганцевых образований при нагревании.



Таким образом, направленность преобразований гидроокислов марганца из морских и океанических железомарганцевых образований при нагревании отражает общность их структурного мотива (рис 1.). При воздействии температуры меняется только способ сочленения слоев и лент марганец-кислородных октаэдров и меняется их упорядоченность

Литература

1. Ожогина Е.Г., Дубинчук В.Т., Кузмин В.И., Рогожин А.А. Особенности методики изучения минерального состава железомарганцевых конкреций океана // Вестник КРАУНЦ. Серия науки о Земле. – 2004. – №3. – С.86-90
2. Пунько В.П. Железомарганцевое конкреционное образование – процесс локализации антропогенного загрязнения в геохимических барьерных зонах море./ Геоэкология Украины. – Киев: Институт экологического мониторинга АН ТКУ. 1993. с. 68-70.
3. Пунько В.П. Генетические категории железомарганцевых конкреций в морских отложениях. / в сб. Геоэкология рекреационных зон Украины. КГУ. 1996. с. 162-168.
4. Рой С. Месторождения марганца М., Мир.1986, 519 с.
5. Скорнякова Н.С., Свальный В.Н., Мурдмаа И.О. и др. Железомарганцевые конкреции Центральной котловины Индийского океана. М.: «Наука». - 1989. - 223 с.
6. Сметанникова О.Г., Франк-Каменецкий В.А. Возможности рентгендифракционных методов при диагностике гидроксидов марганца // Методы дифракционных исследований кристаллических материалов. – Новосибирск: «Наука» Сиб. Отд-ние. - 1989. - С. 100-107.
7. Сметанникова О.Г., Андреев С.И., Анисеева Л.И., Франк-Каменецкий В.А., Сучков И.А. Минеральный состав и структура океанических железомарганцевых образований в связи с их генезисом. // ЗВМО. – 1991. – Ч. СХХ. – №3. – С. 31-42
8. Сучков И.А., Сметанникова О.Г., Резник В.П. Минеральный состав железомарганцевых конкреций Центральной котловины Индийского океана // Минерал. Жур. – 1988. – Т.10, №4. – С. 73-78.
9. Сучков И.А., Резник В.П., Сметанникова О.Г., Франк-Каменецкий В.А. Минеральный состав гидротермальных марганцевых коркоподобных образований Восточно-Индийского хребта // Минерал. Жур. – 1991. – Т.13, №1. – С. 60-67.
10. Сучков И.А., Резник В.П., Главацкий В.И. Минеральный состав железомарганцевых образований Индийского океана // Минералогия в Одессе на межтысячоліть: Праці кафедри загальної та морської геології. ОНУ. – Вип.1. – Одеса. – 2000. – С. 69-75
11. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: «Наука». – 1989. – 208 с.