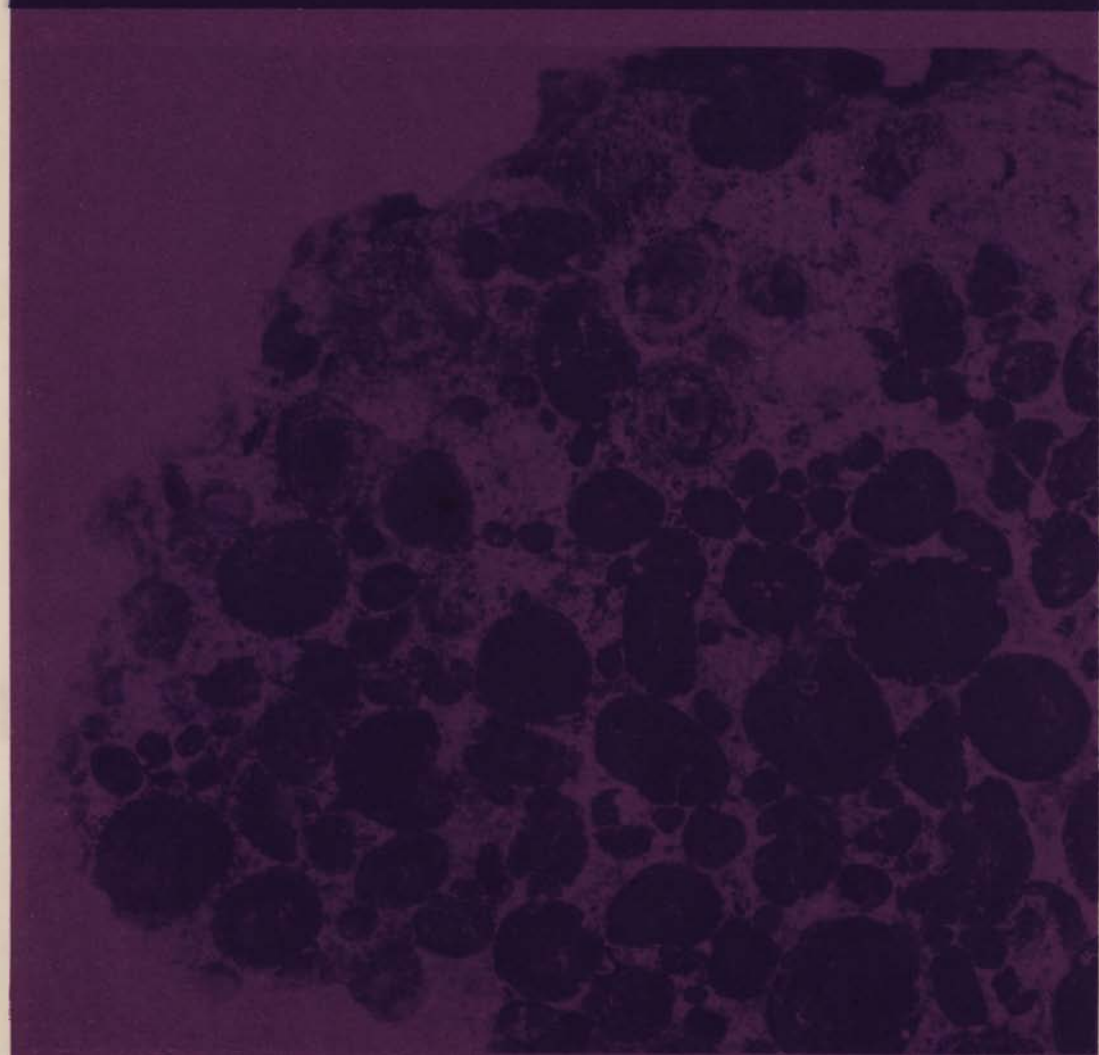


Е. С. БАЗИЛЕВСКАЯ

**ХИМИКО-
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ
МАРГАНЦЕВЫХ РУД**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Е. С. БАЗИЛЕВСКАЯ

ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ
МАРГАНЦЕВЫХ РУД

(Никопольский бассейн и конкреции Тихого океана)

Труды, вып. 287



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»
Москва 1976

Academy of Sciences of the USSR
Order of the Red Banner of Labour Geological Institute

E. S. Bazilevskaya
**CHEMICAL-MINERALOGICAL INVESTIGATIONS
OF MANGANESE ORES**
(The Nikopol Basin and Nodules of the Pacific Ocean)

Transactions, vol. 287

Химико-минералогическое исследование марганцевых руд (Никопольский бассейн и конкреции Тихого океана). Базилевская Е.С. Труды ГИН АН СССР, вып. 287. М., "Наука".

Рассматриваются вопросы минералогического исследования марганцевых руд осадочного генезиса. Значительное внимание уделено критическому рассмотрению известных методик фазового анализа марганцевых руд. Приводятся новые экспериментальные данные, позволяющие уточнить современные представления о валентности марганца в окисных минералах и особенностях их строения. Разработана методика термохимического определения манганита в марганцевых рудах и дана рекомендация по улучшению качества окисных марганцевых руд Никопольского бассейна. Рассмотрены вопросы минералогии и физико-химических свойств марганцевого компонента железо-марганцевых конкреций.

Табл. 15. Илл. 32. Библ. 147 назв.

Редакционная коллегия:

академик А.В.Пейве (главный редактор),
В.Г.Гербова, А.В.Крашенинников, П.П.Тимофеев

Ответственный редактор

В.Н.Холодов

Editorial board:

Academician A.V.Peive (Editor-in-chief),
V.G.Gerbova, V.A.Krasheninnikov, P.P.Timofeev

Responsible editor

V.N.Kholodov

ВВЕДЕНИЕ

Многолетняя работа с марганцевыми рудами в химической лаборатории Геологического института АН СССР позволила убедиться в том, что во многих случаях потребности минералогии не могут быть удовлетворены теми методами, которые в настоящее время применяются для идентификации и количественного учета марганцевых минералов в рудах. Ограниченные возможности химических и физических методов связаны с общей слабой изученностью марганцевых минералов и рядом ошибочных положений, существующих в настоящее время в области минералогии марганца. Несмотря на то, что окисные минералы марганца известны уже давно и широко распространены в природе в качестве рудообразующих минералов многих месторождений, химический состав их по существу до сих пор не ясен. Не ясна валентность марганца в манганите, брауните, гаусманите и других минералах. Многие исследователи либо обходят этот вопрос, либо считают его решенным, придерживаясь той или иной точки зрения. Рассматриваемая проблема может быть решена только с помощью привлечения нескольких методов исследования: минералогического, химического, физического, и в целом находится на грани соответствующих наук.

До сих пор большинство подобных разработок проводилось в отрыве от конкретных природных объектов, часто на искусственно синтезированных образцах, и не выходило по существу за рамки узко химических или физических исследований. Поэтому часто безупречные с позиций аналитической химии методики для определения состава марганцевых окислов оказывались непригодными в приложении к природным объектам. В процессе работы неоднократно приходилось убеждаться в этом на практике, а осмысливание полученных результатов привело к выводу о необходимости внесения ясности в минералогию марганца, тем более, что речь идет не об уточнении второстепенных вопросов, а об установлении истинного состава наиболее распространенных рудообразующих минералов, таких, как манганит, пиролюзит и минералы псиломеланового типа.

Перечисленные минералы являются типичными окисными минералами марганца, встречающимися в рудах осадочных неметаморфизованных месторождений, и в настоящее время представляют наибольший промышленный интерес. В качестве объектов исследования были взяты руды Никопольского осадочно-диагенетического месторождения раннеолигоценового возраста и генетически отличающиеся от них современные железо-марганцевые конкреции пелагических районов Тихого океана. Первые отражают состав значительной части мировых запасов марганцевых руд, вторые являются весьма ценным перспективным сырьем, запасы которого практически исчерпаемы. С точки зрения минералогии марганца эти объекты связывает наличие в них окисных низкотемпературных минералов.

Сравнительное изучение минералогии этих двух объектов позволяет отметить определенные черты различий между ними, отражающие своеобразие условий их формирования.

Различны и методы исследования вещественного состава этих объектов, что подчеркивает специфику фазового анализа, разработка которого должна вестись применительно к конкретному объекту.

Исследование марганцевых минералов проводилось в целях разработки наиболее простых и объективных методов их идентификации и количественного учета в рудах. Получение таких данных представляет интерес не только для минералогии, но и для геохимии и генезиса марганцевых руд.

В ходе исследования пришлось усовершенствовать некоторые методические разработки, что привело к упрощению и повышению точности отдельных определений.

Настоящее исследование выполнено в химической лаборатории Геологического института АН СССР. Материал для исследований руд Никопольского бассейна был любезно предоставлен П.Ф. Андрущенко, пользуюсь случаем, чтобы выразить ей свою признательность. Материал для исследований железо-марганцевых конкреций был собран в 48-м рейсе научно-исследовательского судна "Витязь" по Тихому океану, в котором мне довелось участвовать. Хотелось бы высказать свою искреннюю признательность Т.В. Далматову и Г.А. Пилюяну за предоставленную возможность выполнить термические исследования, занимающие существенное место в работе.

Весьма ценные замечания и советы были сделаны Л.Н. Формозовой и М.В. Пастуховой при написании работы, за что я им весьма признательна.

Большую благодарность хочется выразить всем геологам, предоставившим мне материал для исследования.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАРГАНЦЕВЫХ РУД НИКОПОЛЬСКОГО БАСЕЙНА И ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ ТИХОГО ОКЕАНА

РУДЫ НИКОПОЛЬСКОГО БАСЕЙНА

Никопольский марганцеворудный бассейн представлен несколькими месторождениями, имеющими единую генетическую и структурную связь. Среди них выделяется собственно Никопольское месторождение с наибольшими запасами руд. Оно расположено на правом берегу Днепра и делится поднятием древних кристаллических пород по балке Малая Каменка на Западную и Восточную обособленные рудоносные площади, ограниченные с юга береговой линией Каховского водохранилища. К Западной площади относится и прилегающий к ней с востока Сулицкий участок. Восточная рудоносная площадь местными поднятиями кристаллического фундамента разделена на несколько участков (рис. 1).

На левобережье Днепра находится Больше-Токмакское месторождение. В общей сложности Никопольский марганцеворудный бассейн охватывает полосу протяженностью с запада на восток 250 км и шириной до 20 км (см. рис. 1).

История геологического изучения Никопольского бассейна началась с 80-х годов прошлого столетия, с момента открытия марганцевой руды в пределах Западной площади В.А. Домгером.

В настоящее время установлено, что рудоносный слой Никопольского бассейна имеет раннеолигоценовый возраст. К месторождениям этого времени относятся также Чиатурское, Мангышлакское и Варненское (в Болгарии) с общим количеством руды порядка нескольких миллиардов тонн.

Заметный вклад в исследование минерального состава и генезиса руд Никопольского бассейна внесен трудами В.И. Грязнова (1950, 1954, 1956, 1960а, б, 1967), которому принадлежат и соответствующие разделы в коллективной монографии, посвященной итогам комплексного изучения Никопольского марганцеворудного бассейна ("Никопольский...", 1964).

Большое значение для познания процессов формирования и последующего развития марганцевых месторождений осадочного типа имеют исследования Н.М. Страхова и др. (1968).

В соответствии с взглядами этих исследователей геологическая характеристика рассматриваемого бассейна представляется следующим образом. Расположение олигоценовых отложений, включающих рудный пласт, в Никопольском бассейне определяется рельефом пород Украинского кристаллического щита. Рудоносные площади приурочены к депрессиям ложа этого щита. Несколько иначе расположено Больше-Токмакское месторождение: оно занимает пологопадающий склон Азово-Подольского массива. В бассейне руды залегают на эоценовых отложениях или коре выветривания пород кристаллического щита.

Н.М. Страхов на основании сравнительно-геохимического анализа марганцевых руд ряда олигоценовых месторождений и изучения процессов современного накопления марганца в водоемах дает следующую картину общего хода олигоценового марганцеворудного процесса и механизма образования руд.

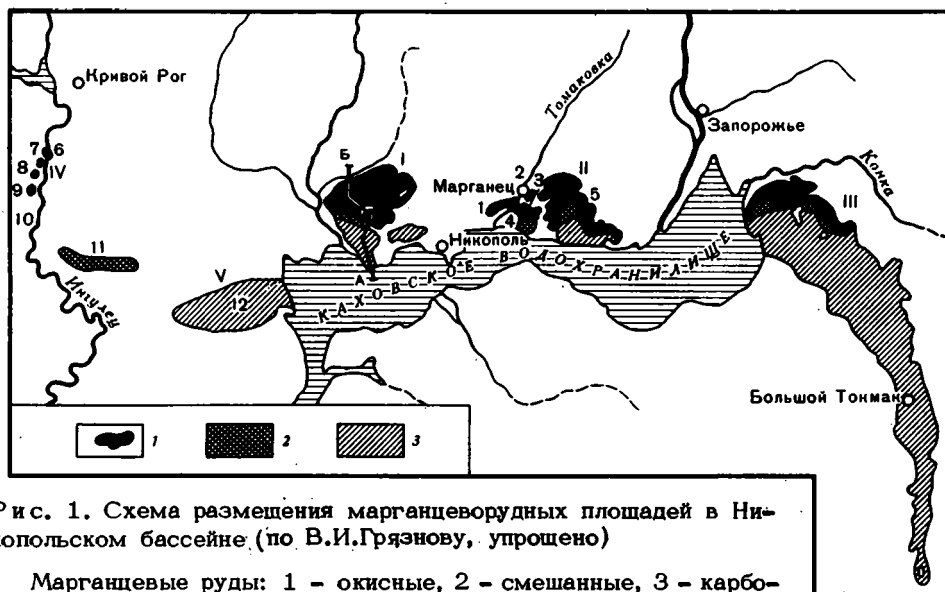


Рис. 1. Схема размещения марганцеворудных площадей в Никопольском бассейне (по В.И.Грязнову, упрощено)

Марганцевые руды: 1 - окисные, 2 - смешанные, 3 - карбонатные. Рудоносные площади (цифры на карте): I - Западно-Никопольская, II - Восточно-Никопольская, III - Больше-Токмакская, IV - Криворожская (Ингулецкая) группа, V - междуречье Днепр-Ингулец. Участки (цифры на карте): 1 - Максимо-Тимошевский, 2 - Закаменский и Новоселовский, 3 - Николаевский, 4 - Коминтерн-Марьевский, 5 - Грушевско-Басанский, 6 - с.Новоселовка, 7 - Балка Зеленая, 8 - ст.Визирка, 9 - Ингулец, 10 - Николо-Козельский, 11 - Высокопольский, 12 - Ново-Воронцовский. А-Б - линия разреза (см. рис. 2).

Для Южно-Украинского бассейна начало накопления марганцевого осадка совпало с двумя особенностями, отличающими раннеолигоценовое время от позднеолигоценового, - это изменившийся тектонический режим и похолодание климата. В целом для эпохи олигоцена характерна регрессия моря, особенно сильная в самом конце эоцена. Однако раннеолигоценовые отложения в полосе развития марганцевых руд залегают отчетливо трансгрессивно и представляют собой локальную аномалию. Регрессия моря сменилась здесь ограниченной по площади трансгрессией, во время которой произошло гигантское накопление марганца в осадке. Одновременно тропический климат эоценового времени сменился умеренным в олигоцене, что повлекло за собой соответствующие изменения аутигенно-седиментационного процесса.

Источниками марганца для руд этого бассейна предположительно считаются докембрийские толщи, представленные мигматитами, гнейсами, амфиболитами и другими породами, входившими в состав полуострова, который отделял причерноморскую часть раннеолигоценового бассейна от днепровско-донецкой. Речные воды несли с водосборов обогащенные марганцем растворы, оседавшие на дно в виде гелей гидратированной двуокиси марганца, сорбирующей на своей поверхности ряд других, сопутствующих марганцу элементов. В последующем осадок претерпевал диагенетические преобразования, приведшие к концентрации рудных стяжений более восстановленного состава - карбонатов марганца и манганита.

Н.М.Страхов и др. (1968) приводят расчеты, позволяющие предполагать, что восстановление марганца (Mn^{4+} до Mn^{2+}) происходило под воздействием органического вещества планктона в мелководной зоне олигоценового моря. В дальнейшем марганец в диагенезе перераспределялся внутри восстановительной зоны. Редуцированный бикарбонат марганца, перераспределяясь, сформировал богатейшие линзы карбонатной руды с вкрапленной текстурой. Манганит образовался вследствие частичного восстановления марганца в процессе диагенетических преобразований марганцевого осадка.

В Никопольском месторождении реликты диагенетического манганита приурочены к зоне ближнего выклинивания или находятся в самой нижней части рудного пласта. Остатки фауны, встречающейся в марганцевом пласте, свидетельствуют о том, что нижняя часть его образовалась на небольших глубинах в условиях подвижной среды. Следы руды с манганитовыми выделениями сверху перекрываются слоями карбонатной руды, которые отложились в ходе последующей трансгрессии моря (рис. 2). В целом рудный пласт средней мощности 1,5–2,5 м залегает моноκлинално и имеет очень слабый наклон (под углом 1–7°) в сторону Причерноморской впадины. Максимальная мощность его (около 6 м) обычно приурочена к центральной части рудной полосы и постепенно уменьшается к периферии, что легко прослеживается на участках, не подвергавшихся влиянию последующих размывов, в частности на Больше-Токмакском месторождении. Глубина залегания рудного пласта колеблется от 8 м на севере бассейна до 40–60 м на юге.

Олигоценовые отложения в районе бассейна покрыты сверху неогеновыми породами, из которых палеонтологически охарактеризован средний миоцен, а из позднемiocеновых – сарматский и миоцетический ярусы. Плиоцен представлен породами понтического яруса. В позднечетвертичное и голоценовое время в связи с повышением базиса эрозии Южно-Украинский бассейн был затянута сплошным покровом суглинков.

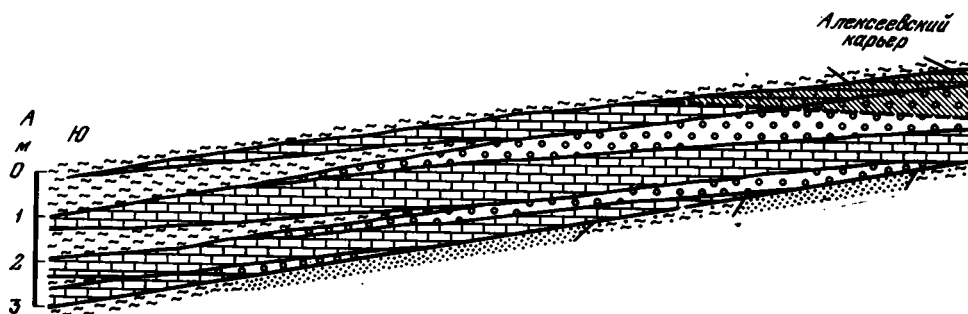
Такова геологическая обстановка формирования марганцевых руд в Никопольском бассейне в соответствии с наиболее принятыми воззрениями, однако можно отметить, что в приведенной схеме имеются некоторые спорные моменты. Это связано главным образом с вопросом о первоисточнике марганца. В.И. Грязнов (1967, 1972) хотя и признает, что марганец выносился из коры выветривания различных пород Украинского щита, указывает на то, что в близких палеогеографических условиях предыдущей позднеэоценовой трансгрессии марганцевые руды не возникали. Между тем кора выветривания в этот период уже была достаточно зрелой и мощной, воды обеих морей были одинаковой солености, олигоценовая трансгрессия развивалась по тем же депрессиям, что и позднеэоценовая и основные черты речной сети были сходны. Интерес представляет и тот факт, что согласно новым находкам фауны (кораллов, морских ежей и стеногалинных форм пластинчатожаберных) соленость воды в бассейне была нормальной, а не опресненной, как предполагалось ранее. Это не увязывается с представлениями о поставке марганца речными водами, вследствие чего должно было бы наблюдаться опреснение морской воды при отложении марганца в прибрежных районах.

Кроме того, установлено, что рудоотложение приурочено к начальному периоду трансгрессии, когда общее направление движения воды было в сторону суши и сопровождалось соответствующим понижением базиса эрозии.

Эти и некоторые другие факты позволяют признать реальной точку зрения, высказанную Д.Г. Саложниковым (1967), о поступлении обогащенных марганцем растворов с водами олигоценового моря. Обсуждая такую возможность, автор указывает на синхронность образования руд в раннем олигоцене в ряде богатейших месторождений, расположенных по периферии Майкопского бассейна (Никопольское, Больше-Токмакское и Варненское), и на территориях, прилегающих к островам в пределах этого водоема (Чиатурское, Лабинское, Мангышлакское и др.). Для большинства этих месторождений остается спорным вопрос о коренных породах, в процессе разрушения которых могли образоваться столь богатые месторождения. В свете современных данных океанологов появилась возможность объяснить накопление марганца в олигоценовых месторождениях за счет огромных масс марганца, которые могут быть растворены в воде, содержащей сероводород. В раннем олигоцене, по данным П.Г. Данильченко (1960) и А.С. Столярова (1961), отмечалось сероводородное заражение части вод олигоценового бассейна. Глубинные воды, содержащие большое количество растворенного марганца, в процессе трансгрессии, характерной для момента рудоотложения, могли передвигаться, и при их переходе в кислородную зону в прибрежной полосе отлагался марганец.

Точка зрения, высказанная Д.Г.Сапожниковым, заслуживает внимания, и дальнейшие исследования позволят, вероятно, внести большую ясность в вопрос об источниках марганца в этих месторождениях.

Тем не менее известные представления о процессах осаждения, преобразования выпавшего осадка и формирования руд остаются в силе, независимо от того, что являлось источником металла, так как в обоих случаях марганец был принесен водой и осаждался при смене физико-химических условий среды.



Первую попытку классификации никопольских руд сделал в 20-х годах Н.И.Свитальский, позже этими вопросами занимались П.М. Каниболицкий (1936), Л.О.Станкевич (1957) и др.

В 1950 г. В.И.Грязнов впервые установил здесь манганит, играющий существенную роль в рудах бассейна. В 1948–1958 гг. были открыты и значительные площади распространения карбонатных марганцевых руд. Естественно, появилась возможность дать более полную классификацию марганцевых руд, что и было сделано В.И.Грязновым ("Никопольский...", 1964). В этой классификации учтены все разновидности окисных, смешанных и карбонатных руд, показаны ассоциации марганецсодержащих минералов, степень их распространенности в бассейне и выделены в практических целях основные разновидности руд по минеральному составу и текстуре. Для группы окисных руд, являющихся предметом рассмотрения в настоящей работе, эти разновидности приведены в табл. 1. В.И.Грязнов указывает, что морфологические особенности руд Никопольского бассейна сформировались в процессе диагенеза морского осадка, при котором рудные минералы выделялись среди пластовой породы различного механического состава в виде прослоев, линз, желваков и т.д.

Все виды рудных выделений являются генетически конкрециями или конкреционными прослоями. Рудный пласт в целом представляет собой вкрапленную руду. Поэтому термин "конкреционные руды", используемый в классификации, следует понимать в условном смысле для обозначения крупных концентрически-слоистых и концентрически-скорлуповатых стяжений.

Н.М.Страхов на основе классификации В.И.Грязнова дал более обобщенную морфологическую типизацию текстур для раннеолигоценовых месторождений, подразделив их на три группы по размерам рудных обособлений (Страхов и др., 1968). Указанные морфологические типы рудных обособлений образуют непрерывную серию от землистых руд к сплошным. При этом одни и те же морфологические типы руд характерны для зоны окисных и для зоны карбонатных руд.

Первичная минералогическая зональность, возникшая в диагенезе, характеризовалась последовательной сменой окисных руд – манганитовых и псиломанитовых в зоне ближнего выклинивания рудного пласта (совпадающей с прибрежным мелководьем олигоценового моря) – карбонатными рудами, сформировавшимися в условиях постепенного углубления моря. Современная минералогическая зональность в Никопольском бассейне есть суммарный результат

первоначального распределения рудных фаций и нескольких повторяющихся гипергенных воздействий на рудный пласт. Интенсивность гипергенеза в разных участках месторождений различна – максимальное проявление его отмечается в западной части месторождения: Ингулецкая группа, Западная и Грушевско-Басанская площади; минимальное – на Больше-Токмакском месторождении.

Выветривание на территории Никопольского бассейна носило площадной характер – наибольшее проявление вторичных преобразований наблюдается в верх-

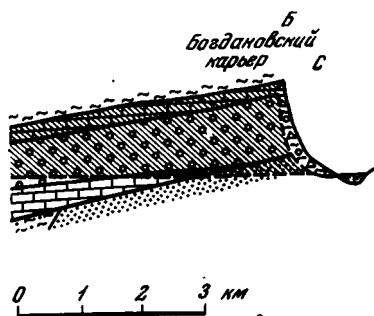


Рис.2. Схема строения рудного пласта Никопольского месторождения (Западная рудносная площадь; по В.И. Грязнову)

Марганцевые руды: 1 – карбонатные, 2 – окисные и окисно-карбонатные; 3 – пески; 4 – глины; 5 – песчаные глины; 6 – делювиально-пролювиальные отложения склона речной долины; 7 – зона выветривания; 8 – нижняя граница зоны выветривания

них горизонтах рудного пласта в зоне ближнего выклинивания. Полоса вторично окисленных руд имеет ширину от 2–3 до 7–8 км и проходит вдоль северного контура Западной и Восточной площадей, охватывая северо-восточный угол Больше-Токмакского месторождения. Южнее располагается зона смешанных окисно-карбонатных руд, карбонатные руды занимают крайнее южное положение в бассейне. Вместе с тем наличие манганитовых включений отмечается по всей площади рудного пласта и в более низких горизонтах, особенно у подошвы. Манганит в зоне окисленных руд имеет весьма широкое распространение, содержание его здесь выше, чем в других зонах.

Хотелось бы отметить возможность образования манганита вследствие не только неполной редукции первичноосажденной двуокиси марганца, но и как первичного осадка. В литературе приводятся данные, согласно которым в морской воде, в условиях, близких к природным, манганит не образуется. Так, Л.П. Листова (1961, стр. 83–84) пишет: "... в среде морской воды нормальной солености в интервалах исходных значений рН от 7,10 до 9,00 при наблюдавшихся значениях Eh от +410 до +300 мв были получены осадки, близкие по составу и структуре к брауниту... Манганит в среде морской воды нормальной солености в исследованных интервалах рН и соответствующих им величинах Eh не был получен...".

Фактические же данные, приведенные в работе Л.П. Листой, свидетельствуют о возможности образования осадка манганитового состава в указанных интервалах значений рН и Eh в системе $MnCl_2-NaOH$ – морская вода. Автор ошибочно считает, что этот осадок представлен браунитом.

Примером такого "браунита" служит, в частности, осадок, полученный в опыте 103 (Листова, 1961, стр. 76) со следующим химическим составом (в %): H_2O^+ – 10,48; H_2O^- – 2,39; MnO – 40,18; MnO_2 – 49,68. Аналогичные осадки были получены и в опытах 100 и 104. Однако согласиться с такой интерпретацией полученных данных нельзя. Во-первых, браунит представляет собой безводный минерал, содержащий около 10% SiO_2 . Во-вторых, приведенный состав осадка хорошо совпадает с теоретическим химическим составом природного манганита (в %): MnO – 40,4; MnO_2 – 49,4; H_2O – 10,2. То обстоятельство, что рентгенометрические данные для свежеесажденного слабонакристаллизованного осадка отличаются от таковых для эталонного манганита естественно, тем более, что на дебаграммах окисных марганцевых

Таблица 1

Разновидности окисных марганцевых руд Никопольского бассейна и степень

Текстура	Руда		
	манганит-псиломелановая	пирролюзит-псиломелановая	манганит-пирролюзит-псиломелановая
Сплошная (плитняковая, прослойная)	С	С	С
Кусковая (желваковая)	Ш	Ш	С
Пизолитовая	Р	Р	Р
Конкреционная	С	Ш	Ш
Землистая глинистая	Р	С	Р
Землистая песчаная	Р	С	Р
Цементированная кальцитом (присуха)	Ш	Р	С
Цементационная	С	С	С

Примечание. Р - встречается редко, С - среднераспространенная,

минералов имеются некоторые общие сходные линии. Термические кривые, приведенные в работе, имеют достаточно хорошо выраженный эндотермический эффект при температуре около 300°, характерный для манганита. Браунитовый же эффект является следствием дальнейшего превращения манганита при нагревании.

Кроме того, надо учитывать, что в месторождениях осадочного типа, не затронутых процессами метаморфизма, браунит вообще образоваться не может. На это обращал внимание еще А.Г.Бетехтин (1946, стр. 116): "Браунит никогда не образуется как первичный минерал в осадочных рудах. Он возникает лишь при региональном метаморфизме руд или в гидротермальных месторождениях".

Надо признать вероятной возможность выпадения в Никопольском месторождении первичного осадка манганитового состава при формировании руд. В процессе диагенетических преобразований этого осадка происходили концентрация рудного вещества, выделение его в форме тех или иных стяжений, его раскристаллизация.

Формирование зоны окисленных руд обычно связано с достаточно интенсивными процессами гипергенного окисления. В условиях хорошей аэрации карбонат марганца, полностью окисляясь, дает в конечном итоге продукты, близкие по химическому составу к двуокиси марганца. Этот процесс широко известен и описан А.Г.Бетехтиным (1946, стр. 82): "При выветривании карбонаты марганца первичных руд легко разлагаются. При этом за счет удаления углекислоты происходит некоторое обогащение руд марганцем и одновременно водой с образованием гидрата двуокиси марганца (вернадита). Карбонатные руды... окрашиваются в шоколадно-бурые или красновато-коричневые тона. С течением времени в процессе дегидратации водной двуокиси марганца происходит изменение окраски до буровато-черного или даже совершенно черного цвета с образованием псиломелана и пирролюзита".

Таким образом, широкое распространение в Никопольском бассейне высокоокисленных пирролюзито-псиломелановых руд является отчасти следствием окисления карбонатных руд. Конечным же пунктом окисления марганцевых минералов в зоне гипергенеза будет пирролюзит. Наличие его в рудах следует рассматривать как признак окисленности, так как в месторождениях осадочного типа этот минерал образуется главным образом как вторичный. Особенно легко окисляются до пирролюзита манганитовые руды. Псевдоморфозы пирролюзита по манганиту широко распространены и описаны П.Ф. Андрущенко (1954) и В.И. Грязновым (1956).

Руда

мангани- товая	пиролюзи- товая	манганит- пиролюзи- товая	псиломелано- вая	псиломелан- вернадитовая (окисленная)
Р	Р	Р	Ш	Р
Р	Р	Р	Ш	Р
С	С	С	-	-
С	Р	Ш	-	-
-	Р	Р	Ш	-
-	Р	Р	Р	-
Р	Р	Р	Ш	-
С	С	С	С	Р

Ш - широкораспространенная.

ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ ТИХОГО ОКЕАНА

В настоящее время установлены колоссальные рудные накопления железа и марганца в пелагических районах океана, резко отличающиеся генетически от известных типов осадочных марганцевых руд. Первые железо-марганцевые конкреции были обнаружены английской экспедицией на "Челленджере" (1872-1876 гг.) и описаны И. Мерреем, А.Т. Ренаром (Murrey, Renard, 1891) и К. Ирвином (Murrey, Irvine, 1894).

Интенсивные исследования конкреций и других образований океанического дна начались сравнительно недавно и продолжают до сего дня, известны и первые попытки промышленной добычи этого ценного минерального сырья, предпринимаемые некоторыми японскими и американскими фирмами.

Железо-марганцевым конкрециям посвящено много работ, особенно американских авторов, в числе которых можно выделить исследования Е.Д. Гольдберга (Goldberg, Arrhenius, 1958; Goldberg, Koide, 1962), Г. Аррениуса (Arrhenius, 1963; Arrhenius, Mero, Korkisch, 1964; Arrhenius, Bonatti, 1964), И.Л. Меро (Mero, 1960, 1962, 1965), Х. Петтерсона (Pettersson, 1943, 1945), Е. Бонатти (Bonatti, Naudi, 1965), Г.П. Глэсби (Glasby, 1972), Д.С. Кронана и И.С. Тумса (Cronan, 1967; Cronan, Tooms, 1967, 1969), С.Е. Калверта (Calvert, Price, 1970) и др. Существенную роль для характеристики вещественного состава конкреций сыграли исследования В. Бузера и А. Грюттера (Büser, Grütter, 1956). В отечественной литературе вопросами исследования конкреций - их генезиса, геохимии, минералогии и особенностей территориального размещения - посвящена серия статей Н.С. Скорняковой и П.Ф. Андрущенко (Скорнякова, Андрущенко, Фомина, 1962; Скорнякова, 1964; Скорнякова, Андрущенко, 1968, 1970; Андрущенко, Скорнякова, 1967). Основные результаты этих исследований были обобщены и дополнены в работе Н.М. Страхова и др. (1968), где особый интерес представляет обсуждение механизмов обогащения пелагических илов океана рудными элементами и образования конкреций.

Сделан обоснованный вывод о том, что железо-марганцевые конкреции в пелагических илах являются результатом диагенетического перераспределения вещества илов. До этого генезис конкреций обычно связывали с вулканогенной гипотезой, впервые выдвинутой в гидротермальном варианте Ц.В. Гюмбелем

(Gümbel, 1878) и поддержанной И. Мерреем и А.Т. Ренаром (Murrey, Renard, 1891), рассматривавшими вулканизм в качестве поставщика элементов твердой фазы. Позже эта гипотеза была принята К.Х. Ведыполем (Wedepohl, 1960), Х. Петтерсоном (Pettersson, 1943) и др. Н.М. Страхов, сопоставив особенности осадконакопления в водоемах различного размера, показал, что для океанических бассейнов характерно накопление терригенного материала в очень тонкозернистой фазе, которая и является основным поставщиком рудных элементов в конкреции и только локально, вблизи вулканических островов, преобладает роль пирокластических и гидротермальных источников.

Как видим, разные исследователи отдают предпочтение тому или иному фактору, однако в последние годы все больше выясняется, что наряду с терригенным стоком существенный вклад в поставку рудных элементов в океан вносят вулканические эксгаляции и гидротермы.

В коллективной монографии Н.С. Скорнякова и П.Ф. Андрущенко (1970) дается полный обзор имеющихся сведений об основных морфологических типах конкреций, особенностях их структурно-текстурных характеристик, химического состава и т.д. Авторы подчеркивают, что закономерности распределения, форма и состав конкреций определяются условиями осадкообразования и скоростями седиментации.

Максимальное количество конкреций приурочено к областям с минимальными скоростями седиментации, расположенным в глубоководных океанических котловинах (Северо-Восточной, Северо-Западной, Центральной, Южной и Перуанской), со сложно расчлененным рельефом (рис. 3). Количество конкреций постепенно уменьшается к континентам и островам. Одновременно меняется и химический состав рудного вещества конкреций — падает содержание марганца и возрастает содержание железа. Это изменение основных компонентов сопровождается соответствующим изменением и в составе малых элементов, которые обычно тесно связаны с основными элементами и концентрируются в конкрециях. Установлена взаимосвязь меди, никеля, молибдена, цинка и других малых элементов с марганцем. Несколько противоречивы сведения о поведении кобальта, хотя в последнее время получены дополнительные данные о тесной корреляции его с марганцем (Глеголева, 1972).

Сейчас накоплено сравнительно много сведений статистического характера, позволяющих установить определенные закономерности в составе и распределении конкреций на дне океана, связи их с осадками и т.д. Конкреции образуются в окисленных осадках, максимальное распространение их приурочено к глубоководным красным глинам, радиоляриевым и окисленным карбонатным илам. Подавляющее большинство стяжений располагается на границе осадка и воды, но иногда они встречаются и в более глубоких горизонтах осадка. Микроконкреции обычно являются составной частью пелагических осадков.

В меньшей степени изучен вещественный состав конкреций, в частности их минералогия. За последние годы интерес к этой проблеме заметно возрос, появился целый ряд работ по ней, однако все исследователи ссылаются на работу В. Бюзера и А. Грюттера (Büser, Grütter, 1956), впервые выделивших три разновидности марганцевых окислов в конкрециях, которые характеризуются некоторой степенью раскристаллизации по сравнению с основной массой рудного вещества. Позже были найдены структурные аналоги этих окислов среди марганцевых минералов в рудах ископаемых месторождений — бернессит и тодорокит. Однако исследование физико-химической природы последних ограничивается возможностями рентгенографических методов анализа, и в настоящее время этот вопрос не полностью разработан.

Трудности, которые встают перед исследователем при изучении вещественного состава конкреций, связаны с невозможностью отбора достаточного количества мономинеральной фракции из тесно сросшихся между собой гидроокислов железа и марганца. Ни у кого не вызывает сомнения роль коллидно-химических факторов в процессах формирования конкреций, однако наши знания и здесь ограничиваются лишь общими представлениями и гипотетическими предположениями

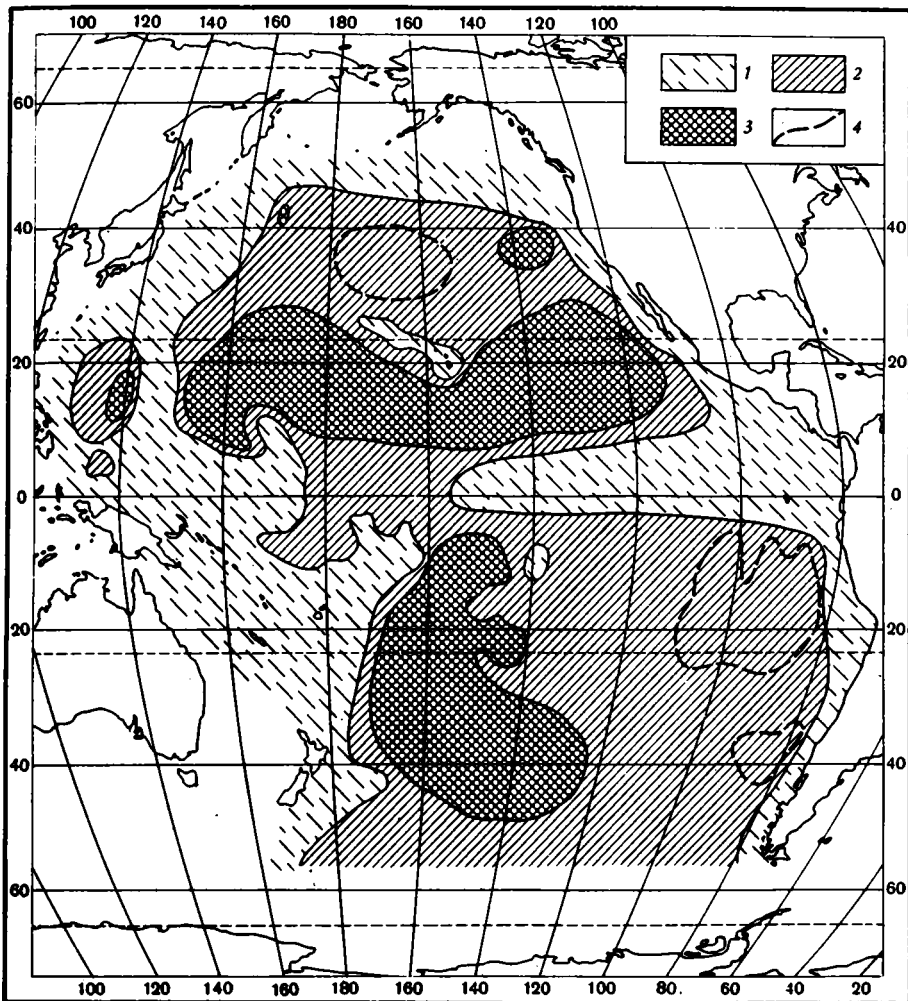


Рис. 3. Количественное распределение железо-марганцевых конкреций на дне Тихого океана (по Н.С. Скорняковой и П.Ф. Андрущенко, упрощено)

1 – редко; 2 – часто; 3 – рудные концентрации; 4 – контуры рудных концентраций под маломощным слоем осадков

ми. Доля окристаллизованного вещества в конкрециях ничтожно мала по сравнению с основной массой рентгеноаморфной фазы.

Большой интерес для суждения о составе и условиях формирования конкреций имеют данные химического анализа и, в частности, степень окисленности марганца в них. К сожалению, в литературе таких данных приведено мало (Скорнякова и др., 1962; Глаголева, 1972), что связано, по-видимому, с трудоемкостью и недостаточной надежностью определения. Тем не менее уже сейчас можно констатировать, что окисленность марганца в конкрециях уменьшается по направлению к берегу. Менее окислены и современные конкреции морей и озер.

Степень окисленности марганца в глубоководных конкрециях в целом такова, что ожидать формирования более восстановленных минералов типа манганита или карбонатов здесь не приходится. Все процессы формирования конкреций происходят в условиях высокоокисленной среды при нейтральных или слабощелочных значениях pH (7-7,2) и при Eh свыше +350 в.

Таким образом, железо-марганцевые конкреции по сравнению с марганцевыми рудами Никопольского бассейна представляют собой менее раскристаллизованные, более молодые образования, марганец в них более окислен, и неременной составной частью их наряду с марганцем являются гидроокислы железа. Марганцевый компонент представлен в целом гидратированной двуокисью марганца с разным содержанием связанного Mn^{2+} и обогащенной рядом малых элементов. Подобные соединения в минералогии принято относить к минералам псиломелановой группы, наименее изученной среди окисных марганцевых минералов. Псиломеланы широко распространены также в рудах Никопольского бассейна и, по-видимому, только в этом отношении минералогия этих двух объектов сходна. Вероятно, основными причинами различий в минеральном составе конкреций по сравнению с никопольскими рудами являются их более молодой геологический возраст и контакт с морской водой. Минералогические различия между ними настолько велики, что вопросы их фазового анализа должны разрабатываться применительно к конкретному объекту, что и учтено в настоящей работе.

КРАТКИЙ ОБЗОР ПРЕДЫДУЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
МИНЕРАЛОГИИ И ХИМИИ МАРГАНЦА

Марганцевых минералов известно свыше 150, но широко распространены сравнительно немногие из них. К их числу относятся окислы: пиролюзит — MnO_2 , манганит — $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, браунит — $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$, гаусманит — Mn_3O_4 , биксбит — $(Mn, Fe)_2O_3$, яacobсит — $MnFe_2O_4$ и большая группа минералов психомеланового типа с примерной формулой $RO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$, где место R могут занимать Mn^{2+} , Ba, Ca, K, Pb, Cu и др. Силикаты марганца представлены родонитом — $MnSiO_3$ и тефроитом — Mn_2SiO_4 , среди сульфидов выделяются алабандин — MnS и гауэрит — MnS_2 , среди карбонатов широко распространены родохрозит — $MnCO_3$, манганокальцит — $(Mn, Ca)CO_3$, манганосидерит или олигонит — $(Fe, Mn)CO_3$.

Хотя марганец распространен в эндогенных условиях в форме изоморфных примесей в различных минералах, рудные концентрации его здесь крайне редки, если не считать некоторых месторождений, возникших в результате метаморфизма осадочных марганцевых образований, и относительно небольших гидротермальных месторождений. Главную же роль в промышленной добыче марганца играют экзогенные месторождения, среди которых исключительное значение имеют древние месторождения морского происхождения. Перспективными источниками марганца и других элементов являются современные железо-марганцевые образования глубоководных районов океана.

Перечень минералов, характерных для руд экзогенных месторождений, весьма ограничен и включает только окисные и карбонатные минералы марганца. Приведенные формулы окисных минералов имеют условное значение для манганита, браунита и гаусманита, так как не дают представления о валентном состоянии ионов марганца в них. Особый интерес для настоящего исследования представляет валентность марганца в манганите, так как два других минерала в рудах осадочного генезиса не встречаются.

До сих пор в литературе можно встретить противоречивые данные о валентности марганца в манганите: одни исследователи склонны считать манганит моногидратом трехокси марганца — $Mn_2^{3+}O_3 \cdot H_2O$, другие — смешанно-валентным соединением — $Mn^{2+}Mn^{4+}O_3 \cdot H_2O$. Аналогичные противоречия имеют место при обсуждении валентного состава марганцевых ионов в брауните и гаусманите. В настоящее время имеется сравнительно много новых теоретических и практических данных для внесения большей определенности в эти вопросы. Покажем это на примере манганита.

В основу того, что манганит характеризуется наличием смешанновалентных ионов марганца, положены результаты большинства физико-химических экспериментов. Изучение магнитной анизотропии кристаллов манганита К.С. Кришнаном и С. Банерджи (Krishnan, Banerjee, 1938, 1939) показало существенные различия структур решеток и молекулярных объемов манганита в ряду соединений полуторных окислов хрома, железа и марганца.

На разновалентность марганцевых ионов, участвующих в строении манганита как соединения перовскитового типа — $[La, M(II)] \cdot MnO_3$ (где $M(II)$ — двухвалентные ионы, включая Mn^{2+}), указывают исследования методом нейтронной дифракции магнитных свойств (Goodenough, 1955; Wollan, Koehler, 1955).

С.А. Щукарев (1945), рассматривая термическую устойчивость окислов марганца и железа, показал, что двух- и четырехвалентное состояние марганца более энергетически выгодно по сравнению с трехвалентным, что обусловлено строением электронной оболочки этого элемента. Ионы Mn^{2+} имеют электронную структуру $(3S)^2(3P)^6(3d)^5$, в которой $(3d)^{10}$ -группа заполнена ровно наполовину. Известно, что внешним оболочкам, заполненным полностью или до половины, свойственна наибольшая устойчивость.

В пользу преимущественного распространения смешанновалентных ионов марганца в земной коре свидетельствуют и приводимые В.М. Латимером (1954) расчеты нормальных потенциалов реакции окисления двухвалентного марганца. Нормальный потенциал реакции окисления $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ равен 1,51 в, что гораздо выше, чем для реакции окисления $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$, где он равен 1,28 в. Иными словами, процесс окисления $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ энергетически более "выгоден", чем $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$.

Исследуя пиролюзитовые, манганитовые и псиломелан-вадистые руды, В.М. Кармазин (1950) определил в них лишь ионы двух- и четырехвалентного марганца, трехвалентный же марганец не был установлен ни полярографическим, ни потенциометрическим методами.

Мнение о том, что в состав манганита входят ионы трехвалентного марганца, аргументировано меньшим числом экспериментальных данных, и все они вызывают сомнение. А.М. Занько и В.Ф. Стефановский (1934), измеряя окислительно-восстановительный потенциал при обработке синтетической трехокси марганца разбавленной серной кислотой, пришли к выводу, что марганец здесь трехвалентен. А.К. Лаврухина (1949) считает, что искусственная трехокись марганца при растворении в смеси с метафосфорной и концентрированной серной кислотами дает красно-фиолетовый раствор трехвалентного марганца.

Однако обе эти работы, во-первых, далеки от характеристики природного минерала манганита, а во-вторых, вообще не характеризуют валентность марганца в твердой фазе вещества, так как касаются лишь валентного состояния марганцевых ионов в растворе.

Несколько подробнее остановлюсь на исследованиях Э.А. Янчука (1968-1973 гг.), проведенных рентгеноспектральным методом и свидетельствующих в пользу широкого распространения в природных минералах трехвалентного марганца. Этот метод основан на сопоставлении характера тонкой структуры К-краев поглощения марганца у эталонных проб и исследуемых образцов. Иными словами, успех применения рентгеноспектрального метода в данном случае обусловлен правильностью подбора эталонов с заведомо известным состоянием в них марганцевых ионов. Что же было использовано автором в качестве эталонов для выяснения валентности марганца в манганите? Сначала (Янчук, 1969) за эталон трехвалентного марганца была взята β - Mn_2O_3 , полученная нагреванием пиролизита до 720° . Можно было бы упрекнуть автора в том, что валентное состояние марганцевых ионов в этом окисле, как и в манганите, твердо не установлено. Но более грубая ошибка заключается в том, что указанная температура нагревания пиролизита соответствует образованию не Mn_2O_3 , а Mn_3O_4 (эффект преобразования α - Mn_2O_3 в Mn_3O_4). Таким образом, вывод автора о сходстве энергетического положения главного максимума К-краев поглощения Mn в манганите и в Mn_3O_4 (ошибочно β - Mn_2O_3) свидетельствует о несостоятельности примененного метода для установления валентного состояния марганцевых ионов.

Позже (Янчук, 1973) за эталон трехвалентного марганца был взят минерал биксбит $(Mn, Fe)_2O_3$ и также было установлено сходство его К-краев поглощения с манганитом. Автор не приводит данных химического состава эталонного биксбита, поэтому трудно судить о соотношении железа и марганца в нем, тем более, что это соотношение в биксбите непостоянно и часто склоняется в пользу железа.

Однозначным доказательством отсутствия смешанновалентных ионов Mn в манганите служит, по мнению этого автора, различие кривых манганита и механической смеси манганозита и пиролизита с соотношением $Mn^{2+} : Mn^{4+} = 1:1$.

Смесь принимается за эталон смешанновалентного марганцевого окисла. Но, во-первых, механическая смесь и химическое смешанновалентное соединение — понятия разные. Во-вторых, манганозит, согласно минералогическим справочникам, минерал неустойчивый и легко окисляется на воздухе. Пирролюзит известен как активный окислительный катализатор. Возникает вопрос — можно ли приготовить смесь этих минералов, сохранив соотношение $Mn^{2+}:Mn^{4+}$ 1:1? Очевидно, нет.

Вызывает недоумение полное отсутствие данных химического анализа при обсуждении вопроса о валентности марганца в работах Э.А. Янчука. Нельзя путать два понятия — возможностей химических методов для решения вопроса о валентности марганца в твердой фазе и необходимость характеристики исследуемых проб и эталонов. Определения соотношения O:Mn являются необходимым минимумом при столь тонких исследованиях и общеприняты в практике.

Таким образом, определенность выводов Э.А. Янчука о трехвалентном состоянии марганца в манганите не подтверждается приводимыми в его работах данными. Ограничимся только рассмотрением выводов, касающихся манганита, хотя и другие выводы в работах этого автора следует принимать с осторожностью, особенно относительно тотального присутствия трехвалентного марганца в пирролюзите, рамселлите и минералах псиломеланового типа (Янчук, 1973).

В литературе можно встретить и менее определенные данные. Так, на основании изучения магнитной восприимчивости искусственной трехокси марганца ряд исследователей (Bhathager a.o., 1939; Albrecht, 1949) приходят к противоречивым выводам относительно валентного состояния в ней марганца. Однако К.С. Кришнан и С. Банерджи (Krishnan, Banerjee, 1939) считают, что величина магнитной восприимчивости может дать лишь усредненные результаты, и для решения вопроса необходимо измерение магнитной анизотропии кристаллов, которое свидетельствует в пользу смешанновалентного состояния манганита.

Из краткого рассмотрения данных о валентности марганца в манганите очевидно, что в подавляющем большинстве объективных экспериментальных исследований авторы приходят к выводу о смешанновалентном состоянии марганца в манганите. Тем не менее в справочниках манганит обычно фигурирует в качестве трехокси марганца ("Минералы", т. 2, 1967) и в таком виде без достаточной критической оценки принимается многими исследователями. Особенно большой ущерб такая точка зрения принесла разработкам в области рационального, или фазового, анализа марганцевых руд, что будет рассмотрено ниже.

Манганит — один из наиболее распространенных марганцевых рудообразующих минералов, и четкое представление о его химическом строении и свойствах необходимо не только для минералогии, но и главным образом для решения ряда вопросов геохимии и генезиса марганцевых руд.

В перечне наиболее распространенных марганцевых минералов, приведенном в начале этого раздела, можно было бы упомянуть и два сравнительно новых окисных минерала: α - и β -курнакиты, открытые Е.Я. Роде (1952). В отечественной литературе сравнительно недавнего времени, посвященной минералогии марганца Никопольского месторождения (Станкевич, 1957; "Никопольский...", 1964) α -курнакит и особенно его производные α -гидрокурнакитовые твердые растворы занимают существенное место среди окисленных марганцевых руд. В экспериментальной части (см. гл. III) я подробно остановился на правомочности выделения этих минералов, так как приводимые в монографии Е.Я. Роде обоснования для этого мне кажутся недостаточными.

Пирролюзит является вторым широко распространенным окисным марганцевым минералом. В условиях гипергенеза он представляет собой наиболее устойчивую форму марганцевых окислов, тенденция перехода в которую характерна для всех других окисных минералов марганца. Этот наиболее простой по химическому составу окисел представлен β - MnO_2 с совершенной структурой, чаще обезвоженный, но могут встречаться и гидратированные разновидности, содержащие воду в слабосвязанном состоянии. Удаление такой воды при нагревании происходит без нарушения кристаллической структуры минерала.

Несколько усложняют принятые представления о составе пиролюзита исследования Е.Я.Роде (1952) и особенно Э.А. Янчука (1968, 1969, 1973), по мнению которых в этом минерале могут содержаться ионы Mn^{3+} .

Указанные авторы допускают возможность примеси этих ионов в простом окисле, каковым является пиролюзит (MnO_2). С позиций химии такое допущение несостоятельно. Этот вопрос имеет прямое отношение к открытию α -курнакита и более подробно рассмотрен в главе III.

Но особенно сложной и наименее изученной группой окисных минералов марганца являются минералы псиломеланового типа. В химическом отношении их принято рассматривать в качестве солей марганцеватистой кислоты (H_2MnO_3), именуемых в химии манганитами (Роде, 1952). Это название совпадает с названием минерала манганита, но имеет иной смысл, что необходимо учитывать, так как в литературе иногда эти два понятия ошибочно отождествляются. Во избежание подобных недоразумений наименование "манганит" иногда заменяется термином "перманганит", или "полиперманганит".

В течение последних двух-трех десятилетий из группы минералов псиломеланового типа было выделено несколько самостоятельных разновидностей: криптомелан - KMn_8O_{16} , голландит - $BaMn_8O_{16}$, рансьеит - $(Ca, Mn^{2+})Mn_4O_9 \cdot 3H_2O$, собственно псиломелан, или романешит, - $BaMn_9O_{18} \cdot 2H_2O$ (Richmond, Fleisher, 1942; Fleisher, 1960) и некоторые другие. Несколько позже было показано, что многие выделенные минералы объединяет общность их кристаллохимических свойств. Так, И.В. Грюнер (Gruner, 1953) доказал, что криптомелан, голландит и коронадит (Pb-псиломелан) изоструктурны и могут образовывать изоморфные смеси, в виде которых они чаще и встречаются в природе. А.Д. Уодсли (Wadsley, 1953) показал изоструктурность романешита и голландита. А.А. и А.М. Бистромы (А.А. Bystrom, А.М. Bystrom, 1950) дали общую для этих минералов химическую формулу, имеющую вид: $A_{2-y}B_{8-z}X_{16}$, где А - большие ионы типа Ва, Рb, К; В - малые и средние ионы - Mn^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} ; X - ионы O^{2-} и OH^- . В литературе можно встретить более детальные формулы этих минералов, однако по мере накопления материала становится ясным, что в каждом конкретном случае эти минералы могут иметь переменный химический состав и варьирующие содержания воды. Отдельные исследователи (Ramsdell, 1942; Wadsley, 1952) предполагают, что молекулы воды, имея близкие радиусы с молекулами BaO , могут находиться с ними в изоморфной смеси.

Как видно из краткого рассмотрения данных о составе псиломеланов, одностороннее отнесение этих минералов к разряду солей не всегда может быть увязано с представлениями об отсутствии стехиометрических отношений в их формулах, о возможности замещения окислов молекулами воды и т.д.

Исследованию особенностей химизма псиломеланов украинских месторождений посвящена работа Е.Ф. Шнюкова (1964). Автор считает, что наличие примесей и засорений делает формулы большей части псиломеланов в значительной мере условными и связывает специфику состава псиломеланов с условиями их образования. Средний состав псиломеланов из осадочно-диагенетических руд, по данным этого автора, показывает сравнительно высокие содержания Mn^{2+} по сравнению с Mn^{4+} , что отражает преобладание восстановительных процессов в диагенезе. Псиломеланы из месторождений зоны окисления, по мнению Е.Ф. Шнюкова, обладают более высокой степенью окисления марганца. Однако надо отметить, что в настоящее время нет надежных методов разделения псиломелана и манганита и их количественного определения. Эти минералы часто находятся в тесном контакте в рудах осадочно-диагенетических месторождений и судить о степени окисления марганца в псиломелане в таких случаях затруднительно.

Во многих случаях псиломеланы характеризуются слабонакристаллизованным или рентгеноаморфным состоянием и применение для их исследования и идентификации рентгенометрических и термических методов ограничено.

Псиломеланы плотного массивного сложения из окисных руд Никопольского бассейна, как показывают исследования В.И. Грязнова ("Никопольский...",

1964), характеризуются раскристаллизованным состоянием, но с определенностью отнести их к выделенным разновидностям не представляется возможным, так как в каждом конкретном случае они имеют собственные, отличные от известных, характеристики.

А.Г. Бетехтин (1937, 1946) выделил из группы псиломеланов минерал вернадит, часто встречающийся в зоне окисления карбонатных или силикатных марганцевых руд. Считается, что этот минерал представлен гидратированной двуокисью марганца, рентгенометрическая характеристика его не уточнена, чаще подразумевается рентгеноаморфное состояние вернадита. Строго говоря, и химический состав вернадита не отвечает чистой двуокиси марганца в силу специфических свойств этого соединения, характеризующегося высокой сорбционной активностью. Как видим, точных критериев для идентификации этого минерала пока нет и к нему в большинстве случаев относят минералы псиломеланового типа, ближе не определяемые. Не вызывает сомнения существование подобных минералов, но необходимо уточнить критерии, на основании которых можно выделить вернадит, особенно если учесть, что в настоящее время науке известно свыше 100 разновидностей двуокиси марганца, представленных определенными модификациями.

К минералам псиломеланового типа относятся и окристаллизованные марганцевые минералы глубоководных железо-марганцевых океанических образований – тодорокит и бернессит. Об их строении, составе и свойствах имеется крайне мало данных, основанных главным образом на сходстве рентгенограмм этих минералов с рентгенограммами минералов, описанных в древних ископаемых месторождениях. Единственная попытка охарактеризовать их состав и особенности строения принадлежит В. Бузеру и А. Грюттеру (Büser, Grütter, 1956). Согласно их представлениям, эти минералы относятся в химическом отношении к манганитам, среди которых выделяются три разновидности: δ - MnO_2 , 7Å -манганит и 10Å -манганит.

В отечественной литературе минералогия марганца в железо-марганцевых конкрециях рассматривается в работах П.Ф. Андрущенко (Андрущенко, Скорнякова, 1967; Безруков, Андрущенко, 1972).

Основным рудообразующим минералом в конкрециях называется псиломелан с химической формулой $MnO_2 \cdot (0-1) MnO \cdot nH_2O$, отмечено также наличие железистого и марганцевистого манганитов с химической формулой марганцевистого манганита $4MnO_2 \cdot Mn(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (Андрущенко, Скорнякова, 1967).

Между тем приведенная формула псиломелана позволяет относить к нему любые соединения от манганита до гидратированной двуокиси марганца, включая и приведенный выше марганцевистый манганит. Столь широкий диапазон состава марганцевых минералов в конкрециях не может быть подтвержден данными химического анализа, а присутствие здесь манганита весьма сомнительно, так как степень окисленности марганца близка к MnO_2 , колеблясь чаще в диапазоне $MnO_{1,9-1,98}$.

Подводя итоги сказанному, можно отметить, что даже наиболее распространенные рудообразующие окисные минералы марганца изучены недостаточно. Об этом свидетельствуют противоречивые представления о валентности марганца в окисных минералах, о существовании некоторых минеральных форм α - и β -курнакитов и пр. Минералогия железо-марганцевых образований океана, вызывающих все больший интерес исследователей, разработана также недостаточно – многие основные сведения о составе и характере слагающих их минералов не выходят за рамки научных предположений. Это связано с тем, что окристаллизованные марганцевые минералы конкреций относятся к псиломелановому типу, в настоящее время наименее изученному среди окисных марганцевых минералов.

Разработка методов идентификации и количественного учета марганцевых минералов возможна только при твердо установленном их составе и свойствах. Поэтому, имея конечной целью эту практическую задачу, попытаемся решить некоторые теоретические вопросы и выбрать наиболее обоснованные позиции для разработки метода фазового анализа.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА МАРГАНЦЕВЫХ РУД

Как показывает практика, при исследовании минерального состава марганцевых руд наиболее полезными оказываются химический и термический методы анализа. В настоящее время результаты этих исследований используются для ориентировочной количественной оценки отдельных минеральных компонентов в руде. Несомненно также значение минераграфического и рентгенографического методов исследования для идентификации минералов, которые используются в настоящей работе для контроля проводимых исследований. Основное внимание уделено методам, позволяющим оценить минеральный состав средних проб руды как в исследовательских, так и в производственных целях.

Поскольку существующие методы недостаточно совершенны, много внимания уделяется критическому рассмотрению известных методик по фазовому анализу марганцевых руд, проводимому мною не только с теоретических позиций, но и в результате аналитической проверки этих методов на образцах природных руд. Я стремилась, по возможности, не ограничиваться фактом установления несостоятельности отдельных методик, но выяснять причины этого и с помощью собственных экспериментов уточнить отдельные спорные и малоизученные вопросы. Таким образом, предлагаемая глава в значительной мере написана на основе экспериментальных данных и конечной целью ее является разработка наиболее простых и объективных методов количественной минералогической характеристики марганцевых руд определенного генезиса.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МАРГАНЦЕВЫХ РУД

Для анализа марганцевых руд применяются два вида химических определений. Общий, или валовой, анализ дает представление о химическом составе руды, включая терригенные примеси к ней. Второй вид – рациональный, или фазовый, анализ – призван количественно характеризовать минеральный состав рудного компонента. Совокупность этих двух определений в идеальном случае должна дать исчерпывающую химико-минералогическую характеристику руды.

Рассмотрим сначала возможности валового анализа применительно к рудам изучаемого генезиса. Общеизвестно, что валовый химический анализ количественно определяет содержание главных компонентов в форме окислов. Для марганцевых руд это определение включает SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MnO_2 , BaO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , SO_3 , CO_2 , C и H_2O . Непосредственно к рудообразующим компонентам относятся MnO , MnO_2 , H_2O , CO_2 , а также BaO , K_2O , CaO , которые часто характеризуют наличие минералов псиломеланового типа.

Представление о характере руды может быть получено на основе данных сокращенного валового анализа, включающего определения MnO , MnO_2 и H_2O . Эти компоненты в окисных рудах весьма показательны, особенно для богатых разновидностей. Степень окисленности марганца в рудах характеризуется атомным отношением $\text{O}:\text{Mn}$. Если иметь в виду, что в окисных марганцевых рудах осадочного генезиса Mn^{2+} может находиться только в связанном состоянии, то вероятны три варианта химического состава таких руд:

1) степень окисленности, равная $MnO_{1,5}$, характеризует наличие манганита, 2) при полном отсутствии Mn^{2+} степень окисленности достигает MnO_2 , что типично для пиролюзита, и, наконец, 3) руда имеет промежуточный состав, характеризующий наличие смеси минералов или присутствие минералов псиломеланового типа. Если в первых двух вариантах, сравнительно редко встречающихся, результаты валового химического анализа дают исчерпывающую характеристику минерального состава мономинеральных образцов руды, то в третьем, наиболее распространенном в природе, случае эти данные отражают лишь суммарный состав минеральных компонентов руды. Для расшифровки таких данных применяются методы фазового анализа.

Следовало бы выделить еще одну величину, определяемую в химическом анализе, это содержание H_2O^+ и H_2O^- . При минералогической характеристике марганцевых руд эти показатели не менее существенны, чем соотношения марганцевых окислов. Однако им не всегда уделяется должное внимание, так как часто при исследовании химического состава марганцевых руд приводится величина потери веса при нагревании (при прокаливании). От этих определений в анализе марганцевых руд лучше отказаться, так как в процессе нагревания убыль в весе происходит не только за счет обычно учитываемых летучих компонентов, но и за счет восстановления окислов марганца. При рассмотрении термического метода анализа (см. ниже) будет показано, что температура полного восстановления марганцевых минералов до состава Mn_3O_4 различна и зависит от ряда причин (степени раскristализации, режима нагревания и т.д.). Рассчитать с достоверностью все возможные превращения руды на основе данных потери веса при прокаливании не представляется возможным. Главным же недостатком такого анализа является отсутствие определений H_2O .

Для трех рассматриваемых видов марганцевых минералов содержания H_2O^+ и H_2O^- являются весьма характерными показателями. Так, для пиролюзита типично минимальное содержание H_2O^{\pm} ; за исключением сравнительно редко встречающейся гидратированной разновидности этого минерала. Манганит — единственный из этих минералов, имеющий молекулу кристаллизационной воды, и этот показатель может представлять определенный интерес при разработке методов фазового анализа. Минералы псиломеланового типа в осадочно-диагенетических рудах Никопольского бассейна имеют повышенные содержания слабосвязанной воды, причем трудно разделить формы воды в этих минералах, так как удаление ее при нагревании происходит постепенно и зависит от степени раскristализации минералов. Слабораскristализованные разновидности псиломеланов показывают более высокий выход воды при $105^\circ C$, более раскristализованные выделяют воду при более высокой температуре, хотя увеличение времени нагревания при $105^\circ C$ также способствует дополнительному обезвоживанию пробы.

Таким образом, определения разновалентных ионов марганца и воды являются основными показателями минерального состава руды и в лабораторной практике известны как определения форм марганца.

В настоящей работе валовое содержание марганца определялось объемным персульфатно-серебряным методом с титрованием солью Мора. Точность получаемых результатов при этом гарантировалась повторностью определения, для чего использовались аликвотные порции раствора. Как показала практика, для перевода пробы в раствор достаточно прокипятить ее с разбавленной серной кислотой, добавив несколько капель пергидроля. Такой прием оправдан на рудах осадочного генезиса при отсутствии силикатных минералов марганца. Обработка навески производится сразу в мерной колбе. В ходе этого определения следует обращать внимание на характер нерастворившейся части образца, по которой можно иногда судить о наличии бария в рудах псиломеланового типа.

MnO_2 определялся расчетным методом по активному кислороду. В принятом варианте образец разлагался в 50 мл серной кислоты (1:9) с добавлением 10 мл концентрированной фосфорной кислоты и определенного объема соли

Мора, избыток которой затем титровался перманганатом. Все определение проводилось в токе CO_2 . В таком виде методика описана в работах С. Ватанабэ (Watanabe, 1960 а, б). Этот автор указывает, что оксалатный метод определения активного кислорода дает положительные ошибки, обусловленные разложением шавелевой кислоты посредством кислорода воздуха. Исследования К. Са-саки и К. Ито (Sasaki, Ito, 1959) показали, что можно избежать этих ошибок введением в раствор ионов металлов. Ионы связывают оксалат в комплексы и защищают его от окисления растворенным кислородом и в то же время не препятствуют окислению посредством MnO_2 . Наиболее эффективными являются добавки ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в количестве 0,5–1 моля на 100 мл раствора. Мною был опробован этот метод и получены хорошо сходящиеся с методикой Ватанабэ результаты.

Классический вариант валового анализа марганцевых руд представляет собой весьма сложное и трудоемкое определение. Он предусматривает дополнительные затраты труда в сложном весовом анализе силикатных пород – многократное осаждение полуторных окислов с пиридином, определение кальция и магния весовым методом с контролем на марганец и т.д.

Ускоренные методы анализа с применением комплексообразователей, в частности трилона Б (комплекс III), получили широкое распространение в аналитической химии после исследований Г. Шварценбаха (1958) и Р. Пришибила (1960). Было предложено достаточно много методик для анализа отдельных пород с применением комплексообразователей, однако для систематического анализа марганцевых руд долгое время не удавалось подобрать схему ускоренного анализа из-за своеобразия химических свойств марганца.

В 1963 г. удалось изменить схему ускоренного анализа силикатных пород применительно к анализу марганцевых руд (Базилевская, Варенцов, 1967). В предложенном варианте принцип определения сводится к следующему. После сплавления породы с содой и выщелачивания HCl в присутствии пергидрола определяется кремнекислота ускоренным методом с желатиной (Васильев, 1951). Фильтрат собирается в стакан, объем раствора доводится примерно до 300 мл и проводится осаждение бария серной кислотой. Эта операция желательна в анализе марганцевых руд осадочного генезиса, так как в псиломеланах часто содержится барий и, не осадив его на данном этапе определения, можно либо вообще не учесть этот элемент, либо при значительном содержании его получить искаженные результаты определения щелочноземельных элементов. Раствор с осадком сернистого бария оставляют на несколько часов, фильтруют через плотный фильтр и промывают слегка подогретой водой. Осадок прокачивают и при нагревании растворяют в крепкой серной кислоте. Горячий раствор выливают в 50 мл холодной воды и операция фильтрования повторяется. Такое переосаждение необходимо для освобождения осадка от кальция, поэтому фильтрат сливают с основной порцией раствора, где в последующем этот элемент определяется. Более точные результаты получаются, если этот осадок сплавить с содой, выщелочить соляной кислотой, нейтрализовать до слабо кислой реакции ($\text{pH} \sim 5$) и осадить барий бихроматным методом ("Анализ минерального сырья", 1956).

После отделения бария основную порцию раствора упаривают, помещают в мерную колбу на 250 мл и из нее берут три аликвотные части. В первой части (10 мл) определяют остаточную кремнекислоту колориметрическим методом с молибденово-кислым аммонием и аскорбиновой кислотой.

Необходимость взятия двух других аликвотных частей (по 100 мл) связана с тем, что уротропин, применяемый для осаждения полуторных окислов, попадая в фильтрат, не позволяет в дальнейшем освободиться от марганца, что мешает последующему определению кальция и магния. Поэтому в одной аликвотной части осаждают полуторные окислы и переосаждают при значительных содержаниях марганца в руде. В дальнейшем осадок растворяют в соляной кислоте и определяют содержание железа комплексометрическим методом с сульфосалициловой кислотой и алюминия – с ксиленоловым оранжевым. В другой аликвотной части раствора (100 мл) для определения каль-

ция и магния освобождаются от марганца (вместе с полуторными окислами), осаждая его надсернистым аммонием в присутствии аммиака. При этом надо следить за тем, чтобы раствор сохранял слабый запах аммиака при длительном кипячении (10 мин), необходимом для разложения избытка надсернистого аммония. После фильтрования следует вновь переосадить марганец, чтобы освободиться от следов магния, захваченных осадком гидроокислов. Опыт, проведенный в нашей лаборатории, показал, что при содержании марганца в пробах от 40 до 50% захватывается максимально до 0,2% магния. Поэтому для целей массового анализа операцию переосаждения можно опустить.

Осадок гидроокисей отбрасывают, а в фильтрате трилометрически определяют кальций по флуорексону (с вспомогательным индикатором малахитовым зеленым) и магний — по разности определений между суммой кальция и магния (по хромогену черному) и кальцием.

В таком виде анализ марганцевых руд значительно упрощается и ускоряется по сравнению с весовым методом определения. В данной работе все образцы были исследованы по описанной методике.

Рассмотренные методы в различных модификациях общеприняты и целесообразность их не вызывает сомнений. Несколькo иначе обстоит дело с другой формой химического анализа — с фазовым анализом марганцевых руд. Цель его, как указывалось выше, сводится к определению минерального состава руды.

Начиная с 1960 г. в Геологическом институте АН СССР под руководством Н.М. Страхова проводилась большая работа по литолого-геохимическому изучению осадочных марганцевых месторождений. Была поставлена задача фазового химического определения минерального состава марганцевых руд. Эта задача осложнялась необходимостью выбора одного достаточно обоснованного метода химического фазового анализа марганцевых руд из десятка, описанных в литературе.

Проведенное мною аналитическое опробование ряда известных методик на природных объектах дало весьма противоречивые результаты, значительно расходящиеся между собой и не отражающие истинного состава руды, определенного минералогическими методами. С сожалением приходится констатировать, что большая аналитическая работа была проделана для того, чтобы получить отрицательный результат. В итоге этой работы пришлось убедиться в несостоятельности всех проверенных методик. На первом этапе была признана целесообразность применения расчетного метода фазового анализа марганцевых руд как единственной возможности для интерпретации данных химического анализа, хотя и этот прием еще далек от полного решения проблемы фазового анализа.

Рассмотрим основные причины несостоятельности некоторых методик химического фазового анализа марганцевых руд.

Обычно эти методики основаны на различиях в растворимости окисных марганцевых минералов, представленных окислами марганца в различных валентных состояниях. При этом, как правило, принимается двух-, трех- и четырехвалентное состояние этих ионов в марганцевых минералах. Однако, если с позиций химии такое предположение не противоречит теоретическим возможностям существования марганцевых ионов, то для природных соединений оно спорно.

Марганцевые руды осадочных месторождений формируются в нейтральных или слабощелочных условиях, когда наибольшую стабильность приобретают ионы Mn^{2+} , а существование ионов Mn^{3+} невозможно. В настоящее время, как рассмотрено выше, имеется достаточно данных, свидетельствующих в пользу преимущественного распространения ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} в природных минералах марганца (Базилевская, 1966). Таким образом, имеется определенная неувязка между теоретическими предпосылками химиков и истинным составом природных минералов.

К числу слабых сторон большинства методик относится также использование синтетических окислов марганца в качестве эталонов природных минералов

при разработках фазового анализа марганцевых руд. Свойства таких окислов далеко не идентичны природным минералам. Фазовый же анализ – это метод минералогического исследования и для успешной разработки его необходимы не только правильное представление о составе минералов, но и учет возможных ассоциаций минералов в исследуемых объектах. Например, для руд осадочно-диагенетических месторождений можно заранее исключить наличие таких высокотемпературных минералов, как гаусманит, браунит, тефрит, родонит и др. Иногда, правда, встречаются некоторые исключения для отдельных месторождений, как это имеет место в Чиатурском месторождении, где в результате контактных изменений осадочных руд на нагорье Перевиси образовались руды браунитовые и гаусманитовые. Однако такие исключения сравнительно легко распознаются при геологических описаниях и могут быть заранее учтены в анализе.

Разрыв между химическими разработками и минералогическими представлениями о составе минералов можно продемонстрировать на примере методик для определения Mn^{2+} .

После выхода в свет работы А.М. Занько и В.Ф. Стефановского (1936) почти во всех рекомендациях для селективного растворения Mn^{2+} были применены такие реагенты, как 10%-ный хлористый аммоний в 3%-ном аммиаке и несколько позже (Зверев, Митрофанова, 1945) 6N сернокислый аммоний. Действие последнего отличается, по мнению авторов, более высокой скоростью растворения Mn^{2+} .

Однако у разных авторов нет общей точки зрения относительно того, из каких минералов извлекается Mn^{2+} указанными реагентами. Первые авторы применяли этот реактив для извлечения Mn^{2+} из гаусманита, который представляли себе как соединение закиси-окиси марганца – $MnO \cdot Mn_2O_3$.

А.В. Зверев и З.В. Митрофанова считали, что в хлористом аммонии растворяется только свободная активная закись марганца. А.К. Лаврухина (1949) указывает на извлечение связанного Mn^{2+} из псиломеланов при обработке сернокислым аммонием. С.Ватанабэ (Watanabe, 1960b) приводит данные о нерастворимости связанного Mn^{2+} в гаусманите и считает, что при этом растворяется только свободная закись марганца. Е.Я. Роде (1952) указывает, что трехокись марганца в форме β -курнакита также растворяется в хлористом аммонии с образованием ионов трехвалентного марганца. Последнее вообще отвергает возможность использования указанных реагентов для селективного растворения двухвалентного марганца.

Изложенный материал свидетельствует о значительных противоречиях в выводах отдельных исследователей, не позволяющих использовать получаемые результаты для расшифровки минерального состава марганцевых руд. К этому можно добавить, что определение свободной закиси марганца в рудах вообще нецелесообразно по следующим причинам: во-первых, это определение не представляет практического интереса, так как в обычных условиях закись марганца неустойчива, она быстро окисляется кислородом воздуха и сосуществовать в смеси с другими более окисленными соединениями марганца не может; во-вторых, применяемые реагенты растворяют часть связанного марганца (Mn^{2+}) из других окислов.

Было проверено действие сернокислого аммония на ряде образцов марганцевых руд Никопольского бассейна. В итоге получены весьма однообразные величины для всех образцов независимо от их минерального состава – от 0,30 до 0,55%, в единичных случаях – до 2%. Иными словами, указанная обработка для извлечения связанного Mn^{2+} из манганитовых и псиломелановых руд непригодна.

К аналогичному выводу пришла и Л.П. Буадзе (1960), исследовавшая природные образцы марганцевых руд Чиатурского месторождения. Она указывает на невозможность полного извлечения связанного Mn^{2+} из манганита, манганокальцита и родохрозита при обработке сульфатом аммония. В то же время Л.П. Буадзе рекомендует для этих целей обработку сульфатом аммония с добавлением разбавленной серной кислоты. Остается непонятным применение

сульфата аммония в этой реакции, так как сама по себе разбавленная серная кислота является значительно более сильным растворителем и для карбоната марганца, и для Mn^{2+} , связанного в окисных минералах.

В классическую схему фазового анализа марганцевых руд входит определение трехвалентного марганца, который должен характеризовать наличие манганита или гаусманита в рудах. Минералогическая несостоятельность этого была показана выше, здесь рассмотрим химизм происходящих процессов.

Для определения Mn^{3+} было предложено несколько методик, различающихся между собой выбором растворителей и комплексообразователей для связывания перешедшего в раствор марганца. При этом принципиальное значение имеет начальная стадия определения – перевод пробы в раствор, при которой происходит изменение валентного состояния марганцевых ионов, существовавших в твердой фазе. Рассмотрим с этих позиций некоторые методики, описанные в литературе.

Для определения Mn^{3+} А.М. Занько и В.Ф. Стефановский (1936) рекомендуют обрабатывать пробу смесью двух кислот – $2N H_2SO_4$ и HF (из расчета 5 мл HF на 80 мл $2N H_2SO_4$), полагая, что в этих условиях реакция протекает в две стадии: сначала образуются ионы Mn^{3+} , которые затем стабилизируются, образуя комплекс с HF , что и фиксируется в заключительной стадии анализа при потенциометрическом титровании солью Мора.

Следует отметить, что концентрация кислот, применяемая в этой методике, составляет в общей сложности около 25%, что может привести и к частичному растворению MnO_2 . В таких условиях устойчивость приобретают ионы Mn^{3+} , независимо от того, из каких окислов они перешли в раствор. При увеличении концентрации кислот растворимость окислов марганца возрастает и соответственно увеличивается концентрация ионов Mn^{3+} в растворе. При разбавлении таких растворов большую устойчивость приобретают ионы Mn^{2+} , а в осадок выпадает MnO_2 .

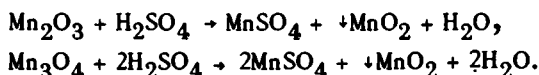
Исследования С.В. Горбачева и Е.Е. Шпитальского (1940) показали, что влияние серной кислоты на активность ионов Mn чрезвычайно сложное, так как практически несколько равновесий совмещаются одновременно. Следовательно, изменяя концентрацию кислоты, можно изменить и количество тех или иных ионов в растворе. Подвижное равновесие, возникающее при этом, не отражает валентного состояния ионов марганца в исходном образце. Применение комплексообразователей для связывания образующихся в растворе ионов Mn^{3+} фиксирует определенный момент равновесия.

Таким образом, применение крепких кислот в фазовом анализе марганцевых руд нецелесообразно, так как такая обработка не может дать объективного представления об их минеральном составе. Тем не менее большинство опубликованных методик основано именно на таком приеме растворения проб. К числу их относятся методики Э.И. Эристави и Д.Н. Барнабишвили (1942), А.К. Лаврухиной (1949), В.С. Файфа (Fyfe, 1949, 1951), С.Ватанабэ (Watanabe, 1960a), М.Н. Федоровой и Г.Н. Самороковой (1962) и др. Так, по А.К. Лаврухиной для растворения проб используется смесь концентрированной серной и 15%-ной метафосфорной кислот. Последняя применяется как комплексообразователь. О том, что такая обработка затрагивает двуокись марганца, отмечали Л.П. Буадзе (1960), С.Ватанабэ (Watanabe, 1960a) и Л.С. Фомина (1967). Опыты Л.С. Фоминой показали, что в описанных условиях растворимость Mn_2O_3 , Mn_3O_4 и MnO_2 возрастает в зависимости от времени выдерживания образца при температуре $70-75^\circ C$ и зависит от способа получения синтетических препаратов марганцевых окислов, на которых проводилось исследование. Отсутствие критического подхода к методике А.К. Лаврухиной привело Е.Я. Роде (1952, стр. 173) к сомнительным выводам, положенным им в основу выделения нового минерала α -курнакита. В его монографии "Кислородные соединения марганца" допущены серьезные противоречия в интерпретации данных химических определений. В этой монографии имеется раздел, посвященный возможностям определения трехвалентного марганца в образцах MnO_2 . В обр. 6/18 пиролюзита с составом $MnO_{1,996}$ ($MnO_2 - 89,93$

и MnO — 0,93%) по методике А.К. Лаврухиной было определено также 13,6% Mn_2O_3 . Если бы в этом образце действительно содержалось такое количество трехокси марганца, то это отразилось бы на степени окисленности марганца и она была бы значительно ниже той, которая приведена. Химическая несовместимость полученных результатов ошибочно была положена автором в основу вывода о наличии марганца разной валентности в образцах двуокиси марганца. На самом же деле применение концентрированных кислот для определения Mn_2O_3 приводит к частичному растворению MnO_2 , которая и фиксируется как трехокись марганца, поскольку методика предназначена для определения Mn_2O_3 и окончательный расчет производится на этот окисел.

Особое место занимает другая группа методик, результаты которых не зависят от того, на каких позициях в отношении валентного состояния марганца в минералах стоят авторы. Первая такая методика была предложена И.Мейером и Р.Кантерсом (Meier, Kanters, 1930a, b). Эти исследователи учли наиболее специфические особенности состава и свойств марганцевых окислов.

Во-первых, авторы воспользовались специфической реакцией для марганцевых окислов — реакцией взаимодействия с разбавленными кислотами, позволяющей переводить в раствор определенную часть марганца — $\frac{1}{2}$ из Mn_2O_3 и $\frac{2}{3}$ из Mn_3O_4 . При этом в осадке остается соответствующая часть MnO_2 . Реакция протекает согласно уравнениям:



Во-вторых, они впервые попытались использовать особенности термических преобразований в сочетании с данными химических определений. Однако, если основные теоретические предпосылки этой рекомендации в целом справедливы, то отдельные детали ее были подвергнуты критическому рассмотрению. В частности А.М. Занько и В.Ф. Стефановский (1936) отмечали наличие сильной адсорбции осадком двуокиси марганца ионов Mn^{2+} , не позволяющей достигать полностью извлечения этих ионов в условиях растворения. Кроме того, вариант термического определения был разработан авторами на синтетических окислах и, как показали исследования ряда последующих авторов, температурные преобразования таких окислов отличаются от природных соединений.

Одно время, как было рассмотрено выше, предпринимались безуспешные попытки прямых химических определений разновалентных окислов марганца. Они противопоставлялись методике И.Мейера и Р.Кантерса, которая рассматривалась как косвенное недостаточно точное определение, заканчивающееся расчетным методом. Однако безуспешность этих попыток привела более поздних исследователей вновь к использованию реакции взаимодействия разбавленных кислот с марганцевыми окислами. К числу таких разработок относятся методики И.Бабчан (Babčan, 1959a, b) и Л.П. Буадзе (1960). В методике И.Бабчан сочетаются такие реагенты, как сульфат аммония, 10%-ная $Na_4P_2O_7$ и разбавленная серная или азотная кислота. Автор допускает возможность существования трехвалентного марганца в природных минералах и для его определения применяет обработку $Na_4P_2O_7$.

Двухвалентный марганец извлекается сульфатом аммония. Критическое рассмотрение такой обработки было дано выше.

Л.П. Буадзе (1960), хотя и использует разбавленную серную кислоту для растворения гипотетической трехокси марганца, добавляет к ней раствор сульфосалициловой кислоты, что приводит к растворению двуокиси марганца, которое возрастает по мере увеличения времени обработки. На это указано в исследовании Л.С. Фоминой (1967). Аналогичная методика предложена К.Индин и П.Поповик-Димитриевик (Indin, Popovic-Dimitrievic, 1964).

Особое место среди методик фазового анализа марганцевых руд занимает разработка Р.С. Мильнер (1962). Автор предлагает использовать щелочной раствор трилона Б (комплексон III) в качестве селективного растворителя для двухвалентного (карбонатного) марганца, исходя из прочности комплекса двухвалентного марганца с трилоном Б в этих условиях. В последние годы

этот комплексобразователь нашел широкое применение в аналитической химии, и попытка использования его для фазового анализа марганцевых руд представлялась интересной. Проверка этой методики в нашей лаборатории не позволяет рекомендовать ее для практики, так как карбонатный марганец растворяется в трилоне Б хуже, чем в разбавленной соляной кислоте, обычно применяемой для этих целей. Применение его для смешанных окисно-карбонатных руд также невозможно, так как, реагируя с двухвалентными катионами, трилон Б не может быть селективным растворителем только для карбонатного марганца, но затрагивает также двухвалентный марганец, связанный в окисных минералах.

Заканчивая рассмотрение известных методик химического фазового анализа марганцевых руд, следует отметить, что в настоящее время ни одна из них не может быть использована как практическое руководство для аналитика. Это свидетельствует о том, что применение для целей фазового анализа марганцевых руд только химического метода исследования не может быть успешным, так как в лучшем случае он дает представление о суммарном количестве разновалентных ионов марганца в руде. В настоящее время имеется достаточно данных о существовании марганцевых ионов в природных рудах только в двух валентных состояниях (Mn^{2+} и Mn^{4+}). В соответствии с этим и должна проводиться интерпретация данных химического анализа.

Для учета содержания этих ионов в руде используются классические методы определения валового содержания марганца и марганца, связанного в форме MnO_2 . Последнее определение имеет косвенный характер, так как рассчитывается по данным, характеризующим содержание активного кислорода. Вместе с тем сочетание этих двух величин дает возможность количественно оценивать содержание Mn^{2+} и Mn^{4+} в руде. Эти данные являются весьма существенными для характеристики состава руды, однако их еще недостаточно для получения количественной характеристики ее минерального состава.

Первым этапом при использовании данных химического анализа для минералогических целей является применение расчетного метода. Для двухкомпонентных смесей минералов, в частности для смеси манганита и пиролизита, он дает хорошие результаты. Таким примером может быть расчет, предложенный В.В. Доливо-Добровольским и Ю.В. Клименко (1947). Необходимо отметить, что авторы рассматривают манганит в качестве трехоксида марганца и это отражено в формулах расчета, имеющих вид

$$MnO_2 = 10,87 D - 1,589C,$$

$$Mn_2O_3 = 2,879C - 9,864 D,$$

где D – количество активного кислорода, C – валовое содержание марганца.

Тем не менее этот расчет дает объективные результаты содержания марганца в указанных минералах, так как исходит из данных валовых химических определений марганца и активного кислорода. Его можно значительно упростить и уточнить, если основываться на реально существующем смешанно-валентном состоянии марганцевых ионов в манганите. Для этого следует исходить из следующих соображений. 1) Разница между двумя аналитически определенными величинами – валовым содержанием марганца и марганцем, связанным в форме MnO_2 , дает содержание связанного Mn^{2+} в манганите. 2) Поскольку содержание разновалентных молекул в манганите имеет отношение 1:1, то полученное количество Mn^{2+} следует пересчитать на $MnO_2(Mn^{4+})$. Суммируя эти две величины, можно рассчитать содержание манганита в пробе. При этом необходимо учитывать и наличие одной молекулы воды в формуле манганита, которую следует приплюсовать к полученному результату. Это логическое рассуждение в целом может быть выражено в виде простой формулы: $MnO(Mn^{2+}) \rightarrow \text{манганит} = 2,48$. 3) Для определения пиролизита следует из всего количества MnO_2 вычесть двуокись, связанную в манганите.

При таком расчете имеется возможность получить на основе данных химического анализа количество отдельных минералов в руде. Однако ограни-

ченность применения этого расчета только для частного случая двухкомпонентной смеси манганита и пиролюзита не позволяет полностью решать задачу фазового анализа марганцевых руд.

Этот вопрос значительно усложняется для обычно встречающихся полиминеральных руд. Для руд осадочного генезиса наиболее сложным минеральным компонентом являются минералы псиломеланового типа. Валентность марганца в них та же, что и в других ассоциирующих с ними минералах (манганит и пиролюзит), а соотношение разновалентных ионов переменено. Обычно минералы этого типа вообще не учитываются при разработках химических методов фазового анализа марганцевых руд, хотя имеют весьма широкое распространение в природе.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАРГАНЦЕВЫХ МИНЕРАЛОВ

Рассмотрение химических методик фазового анализа марганцевых руд дает основание выделить из всех известных разработок в этой области методику И.Мейера и Р.Кантерса (Meier, Kanters, 1930a). В ней использована наиболее специфическая для марганцевых окислов реакция взаимодействия с разбавленными кислотами. Ход этой реакции (приведенной в предыдущем разделе) характерен тем, что содержание активного кислорода (или MnO_2) в исходных образцах и в продуктах реакции не изменяется. В то же время растворяется строго определенная часть марганцевых окислов.

Применительно к природным минералам эта реакция изучена не была. Для того чтобы восполнить этот пробел, были исследованы конечные продукты реакции разных окисных минералов. Для экспериментов были отобраны по возможности богатые разновидностями руд мономинерального состава, определенные с помощью химического (табл. 2), рентгенографического (табл. 3) и термического (рис. 4) методов исследования.

Чтобы убедиться в количественном извлечении Mn^{2+} из минералов, проводился химический контроль раствора и нерастворившегося остатка. Обычно полнота извлечения достигалась после двух-трехкратной обработки проб свежими порциями раствора. Обработка проводилась при нагревании до 100° в течение одного-двух часов. Необходимость столь длительной обработки была вызвана трудностями извлечения некоторой части Mn^{2+} , сорбирующейся на поверхности осадка двуокиси. По этой причине, как указано в предыдущем разделе, была подвергнута критике методика И.Мейера и Р.Кантерса. Для целей данных исследований этот процесс не имеет существенного значения, он только несколько удлиняет процедуру извлечения Mn^{2+} .

Все нерастворимые остатки были исследованы химическим, рентгенографическим и термическим методами анализа. При этом по данным химического

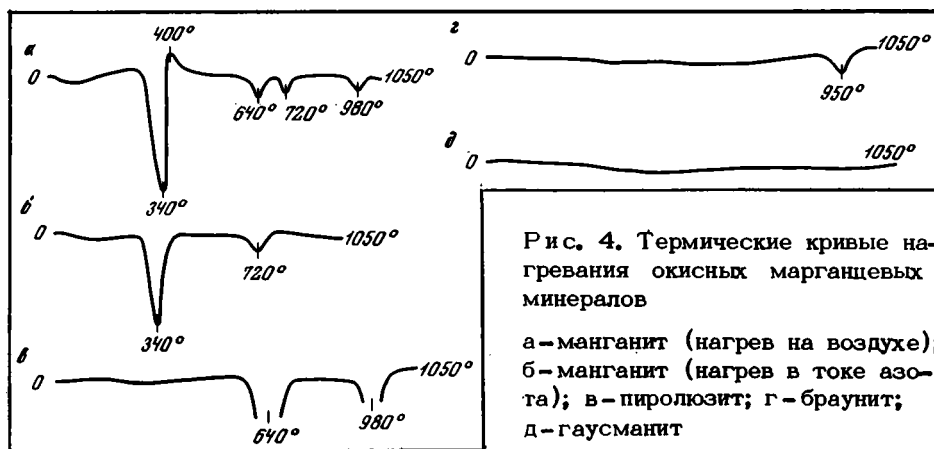


Рис. 4. Термические кривые нагревания окисных марганцевых минералов

а — манганит (нагрев на воздухе);
б — манганит (нагрев в токе азота);
в — пиролюзит; г — браунит;
д — гаусманит

Таблица 2

Химический состав исследованных образцов и растворимых компонентов

Компонент	Манганит, Никополь, обр. 1625		Браунит, Чиатура, обр. 6		Гаусманит, Караджал		Псиломелан, Никополь, обр. 71		Браунит, Чиатура, обр. 8
	1	2	1	2	1	2	1	2	1
SiO ₂	6,32		10,83	7,22	Не опр.		0,31		10,64
TiO ₂	Нет		Нет		"		Нет		Нет
Al ₂ O ₃	1,44		1,00		"		"		0,55
Fe ₂ O ₃	1,11		1,62		"		2,21	1,96	1,43
CaO	1,20		0,81		"		2,71	1,98	2,74
MgO	Нет		0,20		"		1,50	0,96	0,31
BaO	0,51		0,54		"		3,40	2,04	0,78
Na ₂ O	0,19		0,27		"		0,91	0,91	0,27
K ₂ O	0,82		0,38		"		0,89	0,77	0,35
H ₂ O ⁺	8,90	6,21*	Нет	2,12*	0,11	13,64*	8,41		0,70
H ₂ O ⁻	0,81		"		0,09		3,23		0,05
CO ₂	0,06		0,05		Не опр.		0,18		2,25
C	0,04		Нет		"		0,07		Нет
P ₂ O ₅	0,01		"		"		0,01		"
MnO	28,88	28,86	41,84	41,06	59,43	58,71	6,78	6,64	38,94
MnO ₂	49,45	49,36**	42,77	42,34**	37,60		69,24	69,28**	40,64
Сумма	99,74		100,31		97,23		99,85		99,65

Примечание. 1 - исходный образец, 2 - растворилось в 1%-ной серной кислоте.

* В нерастворимом остатке, высушенном при комнатной температуре.

** В нерастворимом остатке с пересчетом на исходную навеску.

анализа отмечено, что содержание активного кислорода в нерастворимых остатках не изменилось по сравнению с исходными образцами, а определения валового марганца позволяют весь марганец увязать в форме MnO₂. Содержание марганца в суммарном объеме после трехкратных вытяжек показывают количественное извлечение Mn²⁺ из исходных образцов, и, следовательно, не вызывает сомнений тот факт, что все нерастворимые остатки представлены двуокисью марганца.

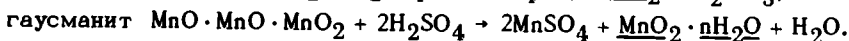
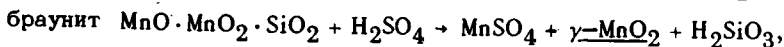
При параллельной обработке манганита, браунита и гаусманита обращает внимание то обстоятельство, что физические свойства нерастворимых остатков различны. Нерастворимый остаток манганита при взбалтывании раствора быстро оседает на дно и производит впечатление хорошо раскристаллизованной формы MnO₂. Нерастворимый остаток гаусманита представляет собой медленно оседающую хлопьевидную гидратированную двуокись марганца, остаток браунита по свойствам занимает промежуточное положение. Эти визуальные наблюдения были подкреплены соответствующими физическими определениями. Исследование осадков рентгенометрическим методом показало, что они действительно представлены разными модификациями двуокиси марганца, типичными для каждого вида обработанных минералов и различаются как по кристаллической структуре (см. табл. 3), так и по особенностям термических преобразований (рис. 5). Последние свидетельствуют о некотором сдвиге температур восстановления MnO₂ до Mn₂O₃ и затем до Mn₃O₄, а также о различной степени обводненности этих разновидностей двуокиси марганца. Химические исследования также показывают различия в степени гидратированности нерастворимых остатков. Учитывая все сказанное, можно предположить нижеследующие минерало-химические уравнения реакций между окисными

Таблица 3

Рентгенограммы исследованных образцов и остатков от обработки этих

Манганит, Никополь, обр. 1625		Манганит, по М. Flei- sher, W.S.Rich- mond, 1943		Нераство- римый ос- таток ман- ганита, обр. 1625		Пирролозит, по А. Berry, R.M.Thomp- son, 1962		Браунит, Чи- тура, обр. 6		Браунит, по В.М.Ми- хееву, 1957	
I	D	I	D	I	D	I	D	I	D	I	D
								4	4,68	2	4,65
2	3,74	1	3,70					5	3,83		
10	3,40	10	3,385					5	3,48	5	3,45
1	3,35									2	3,33
		1	3,096	10	3,12	10	3,11	1	3,15		
3	2,89	1	7,883					4	2,98	3	2,955
2	2,77							10	2,71	10	2,69
6	2,63	9	2,616								
2	2,53	2	2,506					2	2,51		
8	2,406	6	2,406	8	2,39	5	2,40				
		0,5	2,359					7	2,34	6	2,34
5	2,268	7	2,26								
5	2,193	3	2,186								
				6	2,10	4	2,11	7	2,13	6	2,138
4	1,956			3	1,97	0,5	1,97	8	2,00		
3	1,870							3	1,87	3	1,865
4	1,837							3	1,825	2	1,822
6	1,781	6	1,771	2	1,78			2	1,805	2	1,80
6	1,703	6	1,694					3	1,734	3	1,76
9	1,672	9	1,661					9	1,651	9	1,65
4	1,633	5	1,629	10	1,62	7	1,623				
		5	1,493	6	1,55	2	1,556	4	1,536	3	1,53
				3	1,43	2	1,438	3	1,447	3	1,46
								8	1,418	8	1,41
								1	1,381	3	1,365
				3	1,32	3	1,303	5	1,355	5	1,35
								4	1,174	2	1,174
								0,5	1,161	4	1,165
								2	1,054	8	1,076
								6	1,050	5	1,050
								2	1,046		
								1	1,001		

марганцевыми минералами и разбавленными кислотами:



Таким образом, можно думать, что двуокись марганца в продуктах этих реакций будет не вновь созданным веществом, а сохраняет черты кристаллических структур исходных минералов и является как бы остатком их кар-

образцов разбавленными кислотами

Нераствори- мый остаток браунита, обр. 6		Гаусманит, Ка- раджал		Гаусманит, по А.Вегу, R.M.Thompson, 1962		Нераствори- мый остаток гаусманита		γ - MnO ₂ , по И.С. Моро- зову, В.Г.Куз- нецову, 1949	
I	D	I	D	I	D	I	D	I	D
		3	4,96	3	4,94				
10	3,89					Средняя	3,97	5	3,968
		4	3,09	5	3,09			1	3,188
		2	2,87	3	2,89				
		10	2,74	9	2,77				
3	2,61							1	2,578
6	2,50	9	2,50	10	2,49				
4	2,38	4	2,36	4	2,36	Средняя	2,40	6	2,419
7	2,18								
6	2,08	3	2,04	4	2,04	Сильная	2,11	7	2,137
		1	1,82	2	1,825				
		3	1,79	5	1,795				
		1	1,70	3	1,706				
9	1,66	2	1,65	2	1,642	Сильная	1,64	6	1,652
9	1,59			5	1,579				
1	1,51	4	1,54	1	1,544				
		3	1,44	4	1,445	Очень слабая	1,47	3	1,427
4	1,41								
4	1,36					Следы	1,38	1	1,384
1	1,31			4	1,280				
				1	1,125				
				4	1,083				
2	1,06			2	1,064				

каса. Мне представляется, что такой ход реакции возможен лишь в том случае, если ионы марганца занимают в решетке разные положения, что возможно только при разновалентном их состоянии (Базилевская, 1966). Представим себе, что в составе всех этих минералов были не разновалентные ионы марганца, а только трехвалентные. Тогда трудно было бы объяснить, почему какая-то часть (вполне определенная для каждого минерала) ионов марганца переходит в раствор, а другая, ничем от них не отличаясь, остается в нерастворимом остатке. Кроме того, весьма интересен и важен факт различия физических свойств в нерастворимых остатках, ибо растворение

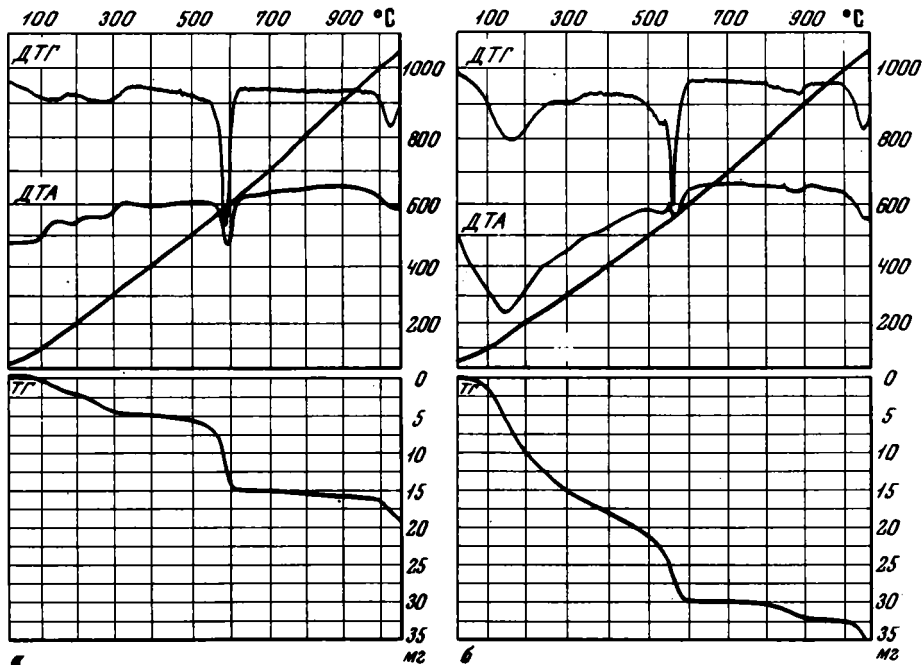


Рис. 5. Дериватограммы нерастворимых в разбавленной кислоте остатков от обработки минералов: а – браунит, б – гаусманит

треоксида давало бы идентичные продукты для всех видов минералов, содержащих это соединение.

Остановлюсь кратко на специфике физических свойств нерастворимых остатков разных минералов. Остаток от обработки манганита представлен кристаллическим веществом и по данным рентгенографии и термического анализа идентичен β -модификации MnO_2 , или природному минералу – пиролюзиту (рис. 6,в; см. табл. 3). Такая специфика остатка характерна для всех проб манганита и связана, по-видимому, с особенностями кристаллической структуры этого минерала. Так, параметры кристаллической решетки манганита показывают совпадение половинных значений a, c и целых значений a, c пиролюзита (пиролюзит $a = 4,40 \text{ \AA}, b = 4,40 \text{ \AA}, c = 2,8 \text{ \AA}$; манганит $a = 8,86 \text{ \AA}, b = 5,24 \text{ \AA}, c = 5,70 \text{ \AA}$). Широкое распространение псевдоморфных замещений манганита пиролюзитом в природе также подтверждает это положение. Интересно отметить, что любые манипуляции с манганитом – обработка разбавленной кислотой, нагревание (как будет показано ниже) и природные процессы выветривания – приводят к образованию только этой модификации двуокиси марганца.

Два других окисных минерала – браунит и гаусманит были изучены в целях сопоставления их с манганитом и для данной работы представляют теоретический интерес, так как в рудах рассматриваемых месторождений эти минералы распространения не имеют.

Образец браунитовой руды из зоны контактно-измененных руд Чиагурского месторождения был получен от Л.Е. Штеренберга. Данные химического анализа (см. табл. 2), рентгенографии (см. табл. 3) и термографии (см. рис. 4) однозначно свидетельствуют о богатой мономинеральной браунитовой руде, представленной в этой пробе.

Трехкратная обработка браунита разбавленной серной кислотой позволила добиться полного выщелачивания связанного в брауните Mn^{2+} . Как свидетельствуют результаты химического анализа, при этом растворяется и большая часть связанной кремнекислоты, количество которой хорошо согласуется с формулой этого минерала, имеющей вид $MnO \cdot MnO_2 \cdot SiO_2$. Исследования не-

растворимого остатка показали, что он представлен собственной модификацией двуокиси марганца, отличной от рассмотренной выше β - MnO_2 .

Рентгенограмма этого остатка насчитывает 13 четких линий хорошей интенсивности и характеризует высокую степень его окристаллизованности. В известной мере она сходна с таковой для γ - MnO_2 у О.Глемзера (Glemser, 1939, из работы Е.Я. Роде, 1952), однако отличается от нее большей четкостью и интенсивностью рефлексов и наличием дополнительных линий. Термическая кривая (см. рис. 5, а) показывает выраженный эффект при $580^\circ C$, связанный с диссоциацией MnO_2 до Mn_2O_3 , что подтверждается соответствующей потерей веса. По кривой потери веса, а также по данным химического анализа можно судить о сравнительно невысокой степени гидратированности этой двуокиси.

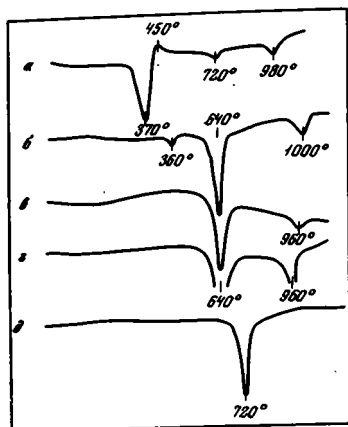


Рис. 6. Термограммы манганита и продуктов его обработки

а - манганит; б - манганит, обработанный разбавленной серной кислотой в течение 1 часа; в - то же, в течение 2 часов; г - эталонная кривая пиролюзита; д - Mn_2O_3 , полученная в результате нагревания манганита в вакууме

По-видимому, это разновидность хорошо раскристаллизованной γ - MnO_2 , которая, как отмечают Ю.Д. Кондрашов и А.И. Заславский (1951), при синтезе образуется крайне редко. Думается, что в природных условиях, в зоне выветривания браунитовых руд, должна встречаться природная разновидность этой модификации двуокиси марганца в качестве промежуточного продукта при окислении браунита. Место промежуточного продукта для этой модификации двуокиси отводится потому, что самой устойчивой формой MnO_2 , обладающей наиболее совершенной кристаллической структурой, является β - MnO_2 , или пиролюзит.

Обработка гаусманита разбавленной кислотой также позволяет сравнительно легко извлечь основную часть связанного Mn^{2+} из этого минерала. Образец гаусманитовой руды из Караджала (Казахстан) был получен от Е.М. Грибова. Исследования этого образца комплексом методов, результаты которых приведены в табл. 2 и 3 и на рис. 4, свидетельствуют о богатой мономинеральной гаусманитовой руде, представленной в исследуемой пробе.

Нерастворимый остаток после обработки гаусманита разбавленной серной кислотой сложен менее раскристаллизованной разновидностью двуокиси марганца с высокой степенью гидратированности. Рентгенограмма этого остатка имеет значительный фон и насчитывает 6 линий, хорошо совпадающих с рентгенограммой природного образца γ - MnO_2 , описанного в работе И.С. Морозова и В.Г. Кузнецова (1949).

Термическая кривая характеризуется большим эндотермическим эффектом удаления слабосвязанной воды при $120^\circ C$ и двоянным эффектом восстановления MnO_2 в Mn_2O_3 при $520-570^\circ C$. Кривая потери веса свидетельствует о сильной гидратированности остатка, что подтверждается и данными химического анализа (см. табл. 2 и рис. 5).

Сопоставление физических свойств нерастворимых остатков манганита, браунита и гаусманита позволяет сделать вывод о том, что, не различаясь по химическому составу, они существенно отличаются по физическим свойствам.

Можно предполагать, что подобные модификации двуокиси марганца распространены и в природных условиях, в зоне окисления руд, сложенных перечисленными минералами. В отношении манганита это хорошо известно.

Исследование было бы неполным, если не учитывать еще один вид окисных минералов, распространенных в рудах Никопольского бассейна – минералы псиломеланового типа. Как известно, существует много самостоятельных разновидностей минералов этого типа, выделяемых главным образом на основе рентгенографических исследований. Рентгенограмма исследуемого образца псиломелановой руды из коллекции П.Ф. Андрушенко (см. табл. 10) показывает сильные рефлексы при 4,85; 2,04 и 1,42 Å, обычно отмечаемые и на рентгенограммах криптомелана, однако отсутствует один из характерных рефлексов для криптомелана при 6,8–7,0 Å. Кроме того, под криптомеланом принято подразумевать псиломелан, обогащенный калием, в исследуемой же пробе содержание этого элемента не превышает средних величин, обычно встречающихся в минералах такого типа. Следует отметить повышенное содержание бария (см. табл. 9) в образце, хотя отнести последний к числу бариевых разновидностей псиломеланов также нельзя в силу отличия его рентгенограммы от эталонных.

Как видим, для исследования был взят типичный для Никопольского бассейна образец псиломелановой руды, массивной по сложению, весьма богатой марганцем, но обладающей комплексом свойств, не позволяющих отнести ее к выделенным в самостоятельные разновидности минералам этого типа. Особый интерес для настоящего исследования представляет тот факт, что, по данным химического анализа, в этом образце содержится повышенное количество Mn^{2+} (6,78%). Согласно вышеприведенным экспериментам, можно ожидать, что обработка этой пробы разбавленной кислотой позволит перевести в раствор связанный в псиломелане Mn^{2+} . Поскольку минералы этого типа наименее изучены, было интересно выяснить, входит ли связанный Mn^{2+} в решетку этого минерала или находится в сорбированном состоянии.

Для обработки образца использовалась трехкратная вытяжка 1%-ным раствором азотной кислоты при сливании методом декантации. Обработка проводилась при нагревании на закрытой плитке. Первоначально контролем полноты извлечения Mn^{2+} являлись последовательные определения содержаний марганца в вытяжках. В общей сложности извлечено 6,64% MnO , т.е. практически полностью весь связанный двухвалентный марганец. Одновременно растворилась значительная часть бария и почти полностью калий и натрий. В полученном остатке определено содержание валового марганца и активного кислорода. Определения показали, что процесс выщелачивания не затрагивает четырехвалентного марганца, так как нерастворимый остаток содержит 69,28% MnO_2 при полном отсутствии Mn^{2+} . Некоторая неувязка (в 0,14% MnO) в вытяжке объясняется, по-видимому, некоторой ошибкой определения этой величины в трехкратных вытяжках.

Особый интерес представляет данное рентгенографическое исследование полученного остатка (см. табл. 10). На его рентгенограмме появился рефлекс при 9,50 Å с высокой интенсивностью, типичный только для одного марганцевого минерала – тодорокита. Кроме того, отмечается рефлекс при 6,8 Å, характерный для группы минералов псиломеланового типа, к которой относится и бариевый псиломелан. По-видимому, в данном случае этот рефлекс может свидетельствовать о примеси к тодорокиту романешита. Однако этой фазы не отмечено в исходном образце, хотя содержание BaO там было выше, поэтому однозначная интерпретация этого рефлекса затруднена.

Наиболее существенными показателями состава и свойств нерастворимого остатка являются: во-первых, полное отсутствие связанного Mn^{2+} , во-вторых, наличие на рентгенограмме тодорокитового рефлекса. Тодорокит – один из двух раскристаллизованных марганцевых минералов, встречающихся в железомарганцевых глубоководных конкрециях океана. Поэтому более подробно этот эксперимент будет рассмотрен в главе V настоящей работы. Здесь же отмечу, что, поскольку выщелачивание связанного Mn^{2+} сопровождается пере-

стройкой кристаллической структуры псиломелана, это свидетельствует о вхождении его в структуру образца.

В заключение можно отметить, что обработка окисных марганцевых минералов разбавленными кислотами приводит к извлечению связанного Mn^{2+} , что разрушает их кристаллическую решетку и приводит к образованию нерастворимых остатков, представленных двуокисью марганца в характерных для каждого вида обработанных минералов модификациях. Разница между отдельными модификациями MnO_2 сводится к различиям в кристаллической структуре, степени раскристаллизации и гидратированности.

Проведенные опыты дают новые данные, подтверждающие смешанновалентный состав марганцевых окислов в изученных минералах. Более ясно представляются причины неудач ряда исследователей, пытавшихся использовать кислоты для разработки методик химического фазового анализа марганцевых руд. Крепкие кислоты в повышенных концентрациях изменяют валентность марганцевых ионов при растворении пробы, разбавленные — в лучшем случае могут быть использованы для определения Mn^{2+} , однако эта величина может быть определена и классическим методом; видоизменение определения представляет лишь методический интерес, не решая задач фазового анализа. Невозможность растворения окисных марганцевых минералов в разбавленных кислотах связана с образованием остатка двуокиси марганца, нерастворимой в таких условиях.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАРГАНЦЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Термическое исследование марганцевых минералов уже давно вошло в практику минералогических исследований, и в ряде случаев дает хорошие результаты для идентификации их минерального состава. Попытки использования этого метода для количественной оценки минерального состава руды были менее успешными (Андрущенко, 1954; Grassely, 1956; Grassely, Klivenyi, 1956) вследствие большой трудоемкости и недостаточной надежности.

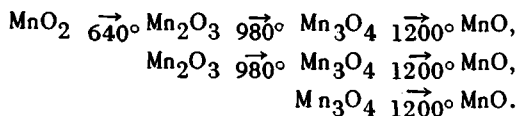
Вопросами термического анализа марганцевых окислов и минералов занимались многие исследователи (Никогосьян, 1931; 1935; Moor, Ellis, Selwud, 1950; Kulp, Perfetti, 1950; Okada, 1960, 1961; Dasgupta, 1965; и др). Наибольшее влияние на работы отечественных исследователей оказала монография Е.Я.Роде (1952). Можно было бы привести ряд работ отечественных авторов, в которых интерпретация термических кривых нагревания марганцевых руд проводится согласно разработкам Е.Я. Роде. Однако при внимательном изучении этого труда обращает внимание противоречивость и недостаточная надежность некоторых утверждений автора при интерпретации кривых нагревания природных минералов. В первую очередь это относится к открытию нового минерала α -курнакита в качестве промжуточного продукта окисления манганита в пирролизит. Производные этого минерала (α -гидрокурнакитовые твердые растворы), по данным В.И.Грязнова ("Никопольский...", 1964), являются основным компонентом окисленных марганцевых руд Никопольского бассейна.

Для лучшего представления о существе вопроса коротко остановлюсь на тех методах, которые были применены Е.Я. Роде для интерпретации термических эффектов на термограммах. В этих целях использовались диаграммы состав — температура. Для получения таких диаграмм образец нагревается до температуры, соответствующей температуре того или иного термического эффекта на термограмме, и выдерживается при этой температуре некоторое время (1–4 час). Полученный продукт подвергается комплексу физико-химических исследований для установления его состава и свойств. Как видно, условия нагревания в этом случае отличаются от таковых при записи термограмм, когда имеет место непрерывное нагревание значительно меньшей навески образца со скоростью 10°/мин. Большая навеска пробы (десятикратно превышающая навеску при записи термограмм), необходимая для построения диаграммы, прогревается неравномерно по всей массе. Всегда будет иметь место некоторая разница в темпах преобразования поверхностных и внутренних слоев пробы, а,

возможно, не только в темпах, но и в характере этих преобразований, ибо пока нагрев достигнет внутренних слоев, поверхностные слои при длительном воздействии температуры будут претерпевать преобразования, характерные для более высоких температур. Еще больше усложняется процесс при наличии окислительных реакций, что отмечается, например, при нагревании манганита. Обезоживание манганита на термограммах фиксируется в виде первого эндотермического эффекта при 300°C или несколько выше. В то же время длительное нагревание манганита при температуре 150–200°C также приводит к аналогичным результатам (Роде, 1952).

Таким образом, конечный продукт нагревания, получаемый при построении диаграммы, не всегда будет соответствовать характеризующему им состоянию вещества на термограмме. По-видимому, чаще всего он будет представлен механической смесью окислов, суммарно фиксируемых химическими определениями как нестехиометрическое соединение. В монографии Е.Я. Роде продукты термических преобразований такого состава относятся к твердым растворам. Понятие о твердых растворах широко используется этим автором для объяснения природы даже рентгеноаморфных веществ, например, α -гидрокурнакитовых твердых растворов. Представляется, что в таких случаях этот вопрос не может быть решен однозначно.

Поскольку в настоящее время в отечественной литературе интерпретация термических кривых нагревания марганцевых минералов производится под углом зрения Е.Я. Роде, будет целесообразно коротко остановиться на истинной причине этих преобразований, которые были известны и ранее. Начнем с рассмотрения термических преобразований синтетических окислов марганца. Суть их сводится к последовательному восстановлению состава по мере увеличения температуры нагревания. Отдельные этапы этих преобразований у хорошо раскристаллизованных окислов проходят скачкообразно, что и фиксируется на термограммах. Схематически этот процесс можно изобразить следующим образом:



Более высокоокисленные соединения марганца в процессе нагревания проходят все этапы восстановления до MnO через промежуточные этапы образования окислов стехиометрического состава. Восстановление при нагревании связано с потерей кислорода, что и фиксируется на синхронно записанных кривых потери веса. На приведенной схеме указаны температуры преобразований для хорошо раскристаллизованных окислов марганца. Менее раскристаллизованные образцы имеют несколько сдвинутые интервалы эндотермических эффектов, иногда более слабо выраженных и растянутых. Хорошо видна еще одна особенность термических преобразований марганцевых окислов – сходство эффектов для различных окислов при высоких температурах. Она должна учитываться при использовании данных термического анализа для идентификации окислов – диагностическое значение имеют только первые эффекты, последующие же неизбежно возникают за счет дальнейшего восстановления образовавшегося окисла. Последний этап восстановления до MnO имеет лишь теоретическое значение, так как этот продукт малоустойчив и при охлаждении происходит обратная реакция.

Поскольку процесс восстановления сопровождается убылью определенного количества кислорода, то, казалось бы, учет этой величины позволит установить количество преобразовавшегося окисла, т.е. решить вопрос фазового анализа. Однако исследования показали, что температуры преобразований отдельных окислов не всегда находятся в достаточно узких интервалах, необходимых для такого расчета.

Термические преобразования природных окислов марганца в виде минералов пиролюзита, браунита и гаусманита принципиально не отличаются от таковых для синтетических окислов и приведенная схема отражает последовательность

хода этих преобразований, представленных также на рис. 4. На этих термограммах отмечаются эндотермические эффекты, которые соответствуют определенным этапам восстановления, приведенным на схеме. Для пиролюзита характерен первый эндотермический эффект при 640°C , для браунита – первый эндотермический эффект при 950°C , для гаусманита около 1050°C или выше. В соответствии с этим эффекты принято называть: пиролюзитовый, браунитовый и гаусманитовый. В ходе нагревания пиролюзит проходит все стадии восстановления и показывает пиролюзитовый, браунитовый и гаусманитовый эндотермические эффекты. Браунит же кроме типичного для него браунитового эндотермического эффекта дает еще и гаусманитовый.

Несколько отличаются от приведенной схемы термические преобразования манганита. В отличие от упомянутых минералов манганит имеет в своем составе молекулу кристаллизационной воды. При нагревании эта вода удаляется при $^{\circ}$ около $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$, что и отражается в виде первого эндотермического эффекта, типичного для манганита и служащего для его идентификации на кривых нагревания. Казалось бы, обезвоженный манганит будет приобретать состав Mn_2O_3 и дальнейшие термические преобразования будут идти в соответствии с этим составом. Однако при нагревании на воздухе, что обычно практикуется в термическом анализе, образовавшийся продукт окисляется до состава MnO_2 . Процессы обезвоживания и окисления протекают практически одновременно, но имеют разнонаправленное выражение на кривых нагревания: обезвоживание дает эндотермический эффект, окисление – экзотермический. Синхронность и разная направленность этих эффектов приводят к их взаимному погашению, что и отмечается на термограммах (см. рис. 4). Поэтому при нагревании на воздухе первый манганитовый эффект не всегда характеризует количество минерала в пробе.

При дальнейшем нагревании образовавшаяся MnO_2 (β -модификация, идентичная пиролюзиту), восстанавливается до Mn_3O_4 . Надо отметить, что термограммы манганита могут иметь и несколько варьирующую конфигурацию в зависимости от строения некоторых его разновидностей. Е.Я. Роде показал, что температуры отдельных этапов термических преобразований манганита кристаллического, оолитового и рыхлого строения отличаются. При нагревании этих разновидностей образуются более восстановленные окислы в различных модификациях – или $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$, или $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, которые в свою очередь восстанавливаются до Mn_3O_4 соответственно при температурах около 720 и 980°C ¹. Появление эндотермических эффектов при указанных (или близких к ним) температурах характеризует образование той или иной модификации Mn_2O_3 при нагревании манганита. Термограммы манганита часто имеют довольно сложную конфигурацию, свидетельствующую об одновременном образовании и той, и другой модификации Mn_2O_3 вследствие неполного окисления манганита при обезвоживании его до состава MnO_2 . В таком случае одна часть манганита преобразуется сразу в $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, а другая, окислившаяся, часть превращается в $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$. На термограммах фиксируются при этом оба эффекта. Можно думать, что немаловажное значение для образования той или иной модификации Mn_2O_3 имеют не только строение минерала, но и темпы нагревания. При медленном нагревании усиливается процесс окисления манганита до MnO_2 , и можно, регулируя скорость нагревания, подобрать условия, при которых образование $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ будет сведено к минимуму.

С другой стороны при отсутствии окислительной обстановки, т.е. при нагревании в токе азота или в вакууме, манганит, обезвоживаясь, не будет окисляться, и в таких случаях образуется $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Именно этим путем синтезируется этот окисел.

Различие в характере термических преобразований при нагревании на воздухе и в бескислородной среде отмечается только для манганита – все другие

¹ Здесь, как и дальше, не рассматриваются вопросы о валентности ионов Mn в синтетических продуктах нагревания. Этот вопрос выходит за рамки настоящего исследования и требует специального рассмотрения в силу противоречивости существующих на этот счет данных.

окисные марганцевые минералы претерпевают восстановительные преобразования в области более высоких температур, когда окислительное действие кислорода воздуха не проявляется.

Для решения вопросов идентификации марганцевых минералов по данным термического анализа имеют значение в основном первые эндотермические эффекты. Однако при определенных условиях можно судить о наличии примеси пиролюзита к манганиту (и наоборот) и на основе выраженности пиролюзитовского эффекта. Такая возможность может иметь место только при нагревании манганита без доступа кислорода. Это связано с тем, что в этих условиях манганит не окисляется до $\beta\text{-MnO}_2$ и пиролюзитовый эффект отвечает только наличию примеси этого минерала. При нагревании на воздухе не исключено образование $\beta\text{-MnO}_2$ из манганита, вследствие чего пиролюзитовый эффект может неопределенно увеличиваться. Таковы специфические черты термографии манганита.

Остановлюсь на некоторых особенностях термических превращений пиролюзита. Первый эндотермический эффект при нагревании пиролюзита имеет место обычно при 640–680°C и характеризует восстановление $\beta\text{-MnO}_2$ до $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Довольно часто этот эффект имеет сдвоенную конфигурацию за счет некоторого перегиба на его правом крыле. Возникновение перегиба на термограммах природных образцов до сих пор трактовалось Е.Я. Роде как примесь $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ к пиролюзиту, поскольку он фиксируется при температуре, близкой к температуре преобразования $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (700–800°C). Не вызывает сомнения, что природа этого перегиба именно такова, т.е. связана с восстановлением $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ до Mn_3O_4 . Однако связь его появления с наличием примеси $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ к пиролюзиту имеет далеко идущие последствия. Это означает, что $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ является не только продуктом термического синтеза, но и природновстречающимся марганцевым окисным минералом, который Е.Я. Роде предложил называть α -курнакитом. По мнению этого автора, α -курнакит является промежуточной стадией окисления манганита в пиролюзит. Правомочность такого заключения на основе тех данных, которые приводятся в монографии, вызывает сомнения. Е.Я. Роде приводит следующие характерные для α -курнакита показатели, служившие для его идентификации: а) первый эндотермический эффект у α -курнакита отмечается при 700–800°C и отражает восстановление его до Mn_3O_4 , б) это окисел со степенью окисленности в нем марганца $\text{MnO}_{1,5}$ или Mn_2O_3 и, наконец, в) минерал этот рентгеноаморфен.

Впрочем, последнее утверждение дано в монографии весьма неопределенно. Если в первых главах автор неоднократно указывает на существование рентгенографических показателей для α -курнакита, в основном без приведения соответствующих данных, то в середине книги уже отмечается, что "... при обычных условиях термической обработки α -курнакит остается аморфным, не дает соответствующих линий на рентгенограмме и, таким образом, не может быть установлен рентгенографически" (Роде, 1952, стр. 173). Единственная рентгенограмма $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, которая приведена в монографии для препарата, полученного обезвоживанием в вакууме при 250°C синтетического манганита, дает линии, по существу не отличающиеся от таковых для гаусманита. Эти данные из монографии Е.Я. Роде представлены в табл. 4. Анализ ее свидетельствует об отсутствии каких-либо линий, характерных только для $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Приведенные данные позволяют предполагать, что это гаусманит. Отсутствие данных химического анализа не позволяет убедиться в этом окончательно. Своеобразие термических превращений марганцевых окислов заключается в том, что диссоциация их до одного и того же состава может происходить как при достижении соответствующей температуры, так и при выдерживании в течение длительного времени в вакууме при значительно более низких температурах. В данном случае препарат был подвергнут длительной выдержке, что и дало, по всей вероятности, продукт, близкий по составу к Mn_3O_4 .

Таким образом, следует признать, что данные рентгенографического исследования не могут быть использованы для подтверждения существования α -курнакита в качестве природного минерала. Остаются две возможности для вы-

Таблица 4

Результаты рентгенометрического исследования гаусманита и α - Mn_2O_3 (Роде, 1952)

Гаусманит, Лангбейн, Швеция				α - Mn_2O_3	
I	D	I	D	I	D
7	4,851	5	1,431	4	4,93
5	3,048	1	1,402	6	3,08
2	2,869	1	1,375		
9	2,736	2	1,337	7	2,74
10	2,465	3	1,320	10	2,48
5	2,331	1	1,236	4	2,39
6	2,020	3	1,224	2	2,03
1	1,909	1	1,213	3	1,83
5,5	1,775	3	1,187	2	1,79
2	1,686	3	1,173		
1	1,626	1	1,140		
6	1,568	4	1,126		
8	1,534	5	1,073	6	1,55
1	1,459			3	1,49

деления α -курнакита - термический и химический методы исследования. Данные этих методов (Базилевская, 1971) свидетельствуют, что α -курнакиновый эффект на термограммах может появляться в довольно широком диапазоне химического состава проб Δ от чистого пиролюзита (MnO_2) до манганита (Mn_2O_3). Возникает вопрос, почему примесь α -курнакита, обнаруживаемая на термограммах пиролюзита, не отражается на его химическом составе? В связи с этим рассмотрим обр. 6/18 пиролюзита из монографии Е.Я. Роде, о котором уже говорилось в разделе, посвященном химическому фазовому анализу. По данным полного химического анализа, состав образца близок к $MnO_2(MnO_{1,996})$. Между тем на термограмме этого пиролюзита хорошо выражен эндотермический перегиб при $800^\circ C$, отражающий наличие примеси α -курнакита. Несоответствие между валовым химическим анализом и термограммой Е.Я. Роде не учитывает. А на основании данных фазового химического анализа, полученных при использовании методики А.К. Лаврухиной (1949), ошибочно определяет содержание 13,6% Mn_2O_3 в этом же образце, которую интерпретирует как примесь к пиролюзиту. Критическое рассмотрение методики А.К. Лаврухиной было дано выше. Как видим, объективные данные химического метода анализа (определения валового Mn и MnO_2) не подтверждают существования α -курнакита в природных объектах.

Остается последний и единственный показатель для выделения α -курнакита - термические кривые нагревания. Не вызывает сомнения возможность образования α - Mn_2O_3 в продуктах нагревания марганцевых окисных минералов, известно также, что термограмма синтетической α - Mn_2O_3 характеризуется наличием первого эндотермического эффекта при $700-800^\circ C$. Образцов природных минералов с подобными термограммами не отмечено. Образование α - Mn_2O_3 в процессе нагревания манганита также хорошо известно, но это продукт термического синтеза, а не природный минерал. Может ли α -курнакит быть переходной стадией при окислении манганита в пиролюзит? По всей вероятности, на этот вопрос следует ответить отрицательно. Во-первых, это не установлено в практике минералогических исследований и, во-вторых, α - Mn_2O_3 может быть синтезирована из манганита только в условиях бескислородной среды и не может быть продуктом окисления, будучи соединением более восстановленным, чем манганит.

При рассмотрении термограмм пиролюзита, на которых отмечен эффект преобразования α - Mn_2O_3 , обращает внимание тот факт, что он всегда следует после основного - пиролюзитового и проявляется в виде перегиба на правом крыле его. Поскольку для однозначного определения марганцевых минералов решающее значение имеют первые эндотермические эффекты, можно думать, что подобные термограммы отражают своеобразие термических превращений собственно пиролюзита.

Подводя итог обсуждению теоретической обоснованности выделения α -курнакита в качестве самостоятельного минерала, можно отметить, что все три метода - химический, рентгенографический и термический, использованные Е.Я.Роде для этих целей, не подтверждают сделанных автором выводов.

Чем же все-таки объясняется появление дополнительного эффекта на термограммах пиролюзита?

Практика показывает, что термограммы разных проб одного и того же образца пиролюзита могут быть как с обычным пиролюзитовым эффектом, так и со двоянным. Анализируя причину этого, я пришла к выводу, что появление дополнительного перегиба на пиролюзитовом эффекте связано со степенью измельчения пробы пиролюзита, взятой для термического анализа. Убедиться в этом удалось на примере обр. № 2027 крупнокристаллического пиролюзита из месторождения Чарко-Редондо (Куба), коллекция Е.А. Соколовой. Термическая кривая крупной фракции этого образца приведена на рис. 7, а, химический состав его (см. ниже) свидетельствует о полном отсутствии марганца низших валентностей; рентгенограмма типична для эталонных образцов пиролюзита.

После усиленного растирания образца вновь была сделана термограмма, приведенная на рис. 7, б. Как видно, на ней появился хорошо выраженный перегиб на кривой пиролюзитового эффекта при $720^\circ C$, типичный для примеси так называемого α -курнакита. Химический состав растертой пробы, естественно, не меняется (так как химический анализ делается на растертых образцах) и степень окисленности марганца в этой пробе составляет MnO_2 . Рентгенограмма образца после растирки также не изменилась (табл. 5).

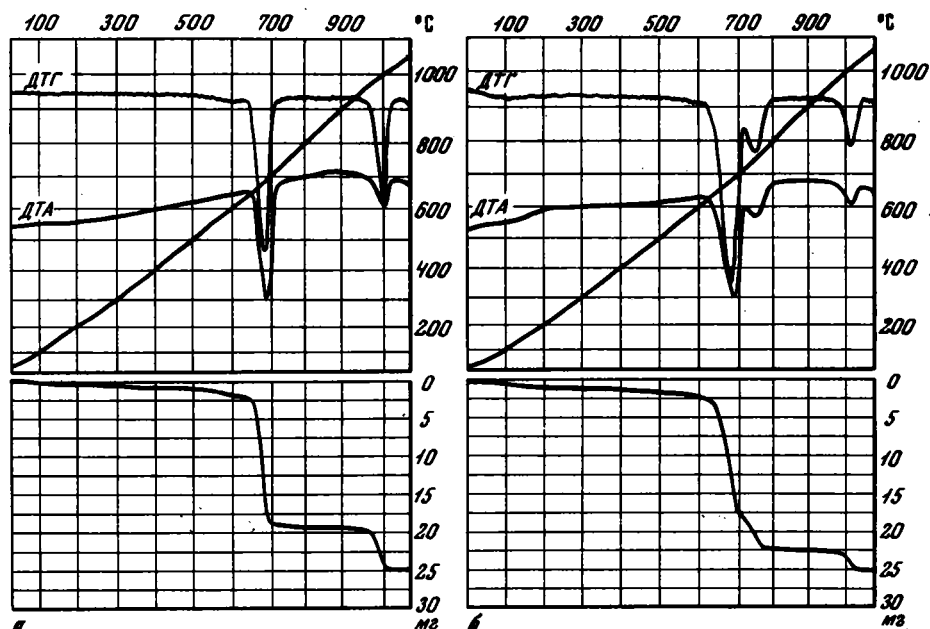


Рис. 7. Дериwаtограммы крупнокристаллического пиролюзита, Куба, обр. 2027

а - фракция 0,01-0,05 мм; б - тонкорастертая фракция

Таблица 5

Рентгенограммы образцов пиролюзита

Эталон, по В.М.Михееву, 1957		Куба, обр. 2027, фракция 0,01-0,05 мм		Куба, обр. 2027, растертый		Никополь, обр. 9, скрытокристаллический	
I	D	I	D	I	D	I	D
1	3,422	2	3,42	2	3,45	2	3,42
10	3,118	10	3,10	10	3,12	10	3,10
1	2,644						
9	2,404	9	2,40	9	2,40	8	2,40
1	2,324						
2	2,202	3	2,20	4	2,19	4	2,23
8	2,108	8	2,11	8	2,11	6	2,12
4	1,954	4	1,96	3	1,97	4	1,98
2	1,786	3	1,79	3	1,79	4	1,81
1	1,712	2	1,72	3	1,72	2	1,69
10	1,622	10	1,62	10	1,62	10	1,63
8	1,555	7	1,56	6	1,55	4	1,57
8	1,434	7	1,43	7	1,43	4	1,43
3	1,393	3	1,40	3	1,39	4	1,38
2	1,308						
8	1,302	9	1,31	9	1,30	8	1,31
1	1,250	3	1,25	2	1,25		
2	1,201	1	1,20	1	1,20	1	1,20
2	1,160	3	1,16	4	1,16	2	1,16
3	1,120	4	1,12	4	1,12	3	1,12
7	1,054	9	1,05	9	1,05	7	1,05
5	1,036	8	1,03	6	1,03	5	1,03
7	1,023						
4	0,998						
4	0,979						
4	0,955						

Тот факт, что степень измельчения вещества влияет на результаты термического анализа, достаточно известен в этой области исследований, однако в приложении к марганцевым рудам это, по-видимому, следует подчеркнуть особо. По данным Г.А. Ковалева (1957), длительное сухое растирание пробы может превратить кристаллическое вещество в аморфное. При растирании пиролюзита отмечаются изменения в конфигурации термограммы, в то время как на рентгенограммах изменений не обнаруживается. Можно отметить, что как бы долго ни растирался образец, термограмма пиролюзита будет изменяться только до определенного предела. Второй эффект всегда будет иметь подчиненное значение, так как природа исходного вещества пиролюзита не изменяется и его основным эффектом на термограммах будет пиролюзитовый. В этом опыте еще не достигнут предел измельчения пиролюзита до аморфного состояния, но в таком случае аморфная двуокись марганца могла бы показать сдвиг первого эндотермического эффекта только в сторону более низких температур.

Все сказанное свидетельствует о необходимости правильной подготовки проб марганцевых минералов для термического анализа. При этом следует отказаться от растирания образцов, их следует дробить и просеивать через сито. Опыт показал, что оптимальным размером обладает фракция 0,05-0,01 мм.

Интерес представляет и тот факт, что проверка ряда образцов пиролюзита, подготовленных для термического анализа с учетом всего сказанного, показа-

ла наличие разновидностей пиролюзита, обнаруживающих двоякий эффект на термограммах.

Не редки такие разновидности пиролюзита в рудах Никопольского бассейна. Например, обр. 9 из коллекции П.Ф. Андрущенко представлен конкрецией вторичного пиролюзита скорлуповатого строения с пустотами. Под микроскопом видно, что основная масса его сложена скрытокристаллической разновидностью пиролюзита и только на краях пустот наблюдаются зерна идиоморфного пиролюзита. Данные химического анализа (см. табл. 7) указывают на отсутствие в образце марганца низших валентностей при содержаниях (в %): MnO_2 - 89,20, SiO_2 - 2,73, Fe_2O_3 - 2,58, CaO - 2,57, Na_2O - 0,16, K_2O - 0,31, H_2O - 1,93, P_2O_5 - 0,09, TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CO_2 и C - нет. Рентгенограмма этого пиролюзита, приведенная в табл. 5, показывает линии, характерные только для этого минерала без каких-либо примесей, тогда как кривая нагревания имеет характерный перегиб на правом крыле пиролюзитового эндотермического эффекта при $720^\circ C$ (рис. 8).

Сопоставление минераграфических исследований с данными термического анализа для ряда образцов пиролюзитовых руд позволяет сделать вывод, что характерную термограмму с перегибом при $720^\circ C$ имеют скрытокристаллические разновидности природного пиролюзита. Хорошо раскристаллизованные образцы пиролюзита дают термограмму, типичную для эталона этого минерала, известного как β -модификация MnO_2 .

Теперь попробуем установить природу различий в термических превращениях этих разновидностей пиролюзита. Для этого обратимся к приведенным на рис. 8 дериватограммам исследованного образца. Дериватограммы позволяют количественно учитывать изменение в весе пробы на том или ином этапе нагревания. Для пиролюзита характерны эндотермические эффекты последовательного восстановления образца, сопровождающиеся определенной потерей в весе, связанной с потерей кислорода. В сочетании с данными химического анализа эта величина позволяет расшифровать качественные преобразования пробы при нагревании. В качестве примера рассмотрим описанный выше обр. 2027 пиролюзита со следующим химическим составом (в %): MnO_2 - 94,14; MnO - нет; SiO_2 - 1,67; Fe_2O_3 - 2,69; CaO - 0,20; Na_2O_3 - 0,11; K_2O - 0,27; H_2O - 1,32; CO_2 - 0,28; P_2O_5 - 0,01; TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , BaO , C - нет.

Расчет по кривым потери веса производится следующим образом. Навеска

образца составляет 200 мг, шкала потери веса рассчитана на 50 мг и соответствует, следовательно, 25% веса образца. Эта шкала разделена на 20 крупных делений, каждое из которых соответствует 1,25% веса образца, более мелкие деления увеличивают точность расчета до 0,13%.

Сопоставляя кривые веса на дериватограммах, сделанных до растирания пиролюзита и после него, можно видеть, что общая потеря веса при максимальной температуре нагревания ($1050^\circ C$) на них одинакова. Однако до растирания кривая имела два эндотермических эффекта: при 680 и при $980^\circ C$ (см. рис. 8). Пиролюзитовый эффект при $680^\circ C$ связан с восстановлением MnO_2 до Mn_2O_3 . По данным химического анализа, в этом образце содержится 94,14% MnO_2 .

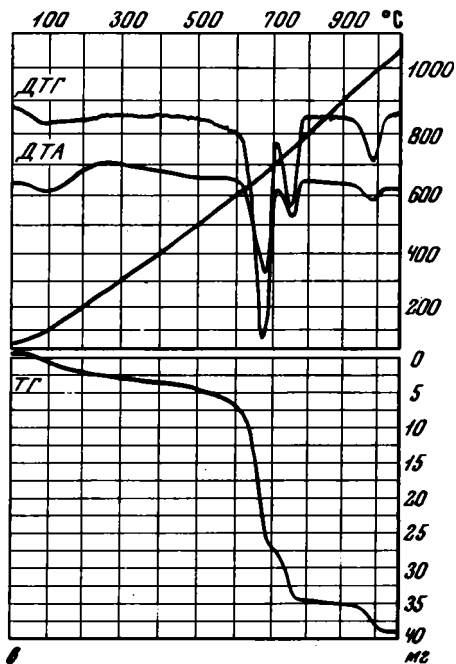


Рис. 8. Дериватограмма тонкокристаллического пиролюзита, Никополь, обр. 9, фракция 0,01-0,05 мм

Такое количество двуокиси, восстанавливаясь, может дать 85,67% Mn_2O_3 , т.е. потеря веса при этом составит 8,47%. Эта величина, рассчитанная по данным химического анализа, хорошо совпадает с потерей веса, регистрируемой по кривой потери веса - 8,50% при температуре 680°C. Следующий эндотермический эффект при 980°C связан с последующим восстановлением образовавшейся при 680°C Mn_2O_3 до Mn_3O_4 . При этом 85,67% Mn_2O_3 , теряя кислород, восстанавливается до 82,66% Mn_3O_4 , т.е. по расчету этот процесс должен сопровождаться уменьшением веса в 3,01%. Потеря веса, рассчитанная по кривой, составляет 3%. Хорошее совпадение полученных результатов свидетельствует о принципиальной возможности оценивать качественные преобразования пробы при нагревании с помощью дериватограмм.

Несколько иной конфигурацией обладает кривая потери веса (и кривая нагревания) тонкорастертой фракции этого же образца. Она имеет дополнительный перегиб при 720°C, соответствующий аналогичному перегибу на кривой нагревания и увеличивающий потерю веса образцом в интервале пиролюзитового эффекта по сравнению с таковой для крупной фракции пробы. Потеря веса в данном случае (см. рис. 8,б) в интервале двойных эффектов при температуре 680-720°C составляет по кривой потери веса 10,25%, что превышает рассчитанную по данным химического анализа ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 = 8,47$) на 1,78%. Это свидетельствует о непрерывности процесса восстановления некоторой аморфизированной части пиролюзита до Mn_3O_4 ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$). Степень окисленности получаемого на этом этапе продукта, по данным химического анализа, ниже, чем Mn_2O_3 , и составляет $MnO_{1,42}$, что может характеризовать наличие двух фаз - смеси окислов Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , образующихся при нагревании.

Соответственно уменьшается потеря веса по кривой и при температуре следующего (браунитового) эндотермического эффекта при 980°C. В результате этого эффекта весь образец восстанавливается до Mn_3O_4 . Расчет по кривой потери веса показывает уменьшение веса при 980°C всего на 1,25%, а не на 3%, как это отмечено для крупной фракции пробы. Теоретически при пересчете по данным химического анализа такая потеря веса соответствует преобразованию лишь 37,76% Mn_2O_3 в Mn_3O_4 , а не 85,67%, как это имело место в первом случае.

Таким образом, после растирания большая часть пробы пиролюзита восстанавливается до Mn_3O_4 при относительно невысокой температуре - 720°C. Известно, что такая температура восстановления до Mn_3O_4 характерна для α -модификации Mn_2O_3 . Следовательно, дополнительный эффект на термограммах тонкорастертого или скрытокристаллического пиролюзита при 700-800°C связан с особенностями термических преобразований этих разновидностей пиролюзита и не отражает наличия примеси α - Mn_2O_3 (α -курнакита) в исходном образце. α - Mn_2O_3 - это продукт термического синтеза и в природных условиях пока не обнаружен.

Здесь были рассмотрены термограммы марганцевых окисных минералов, дающих четко выраженные эндотермические эффекты. Однако не для всех природных марганцевых окислов характерны термограммы с достаточно выразительными эффектами. Большая группа слабоараскристаллизованных, часто рентгеноаморфных, высокоокисленных соединений марганца, к которым относятся минералы псиломеланового типа, дает слабоволнистые, маловыразительные термограммы, отражающие отсутствие каких-либо четких термических превращений этих минералов вплоть до восстановления их до Mn_3O_4 . Обычно этот гаусманитовый эффект бывает выражен у всех окисных марганцевых минералов, хотя температура его может колебаться в значительном диапазоне - от 720 до 1000°C, в зависимости от того, какая модификация Mn_2O_3 образуется на одном из этапов нагревания. Е.Я. Роде (1952) предлагает относить подобные минералы к α -гидрокурнакитовым или α -гидрогаусманитовым твердым растворам. Согласиться с такой интерпретацией природы этих соединений не представляется возможным, так как степень окисленности их близка к MnO_2 , чаще они бывают рентгеноаморфны, поэтому для доказательства наличия здесь твердых растворов кислорода в марганце необходимы соответствующие данные. Представить же соединение, близкое по составу к двуокиси марганца, каковыми в большинстве случаев являются псиломеланы, в качестве гаусманитового твер-

дого раствора только на основании данных термографии невозможно. Однако и с позиции термографии такое предположение не может быть принято безоговорочно, так как для идентификации марганцевых минералов имеют значение первые эффекты преобразования при нагревании, а эффекты на термических кривых псиломеланов при 720 или 980°C появляются после восстановления их до состава Mn_2O_3 , которое происходит без достаточной выраженности на кривых нагревания, но четко фиксируется по кривым потери веса в сочетании с данными химического анализа.

Следует признать, что возможности термического метода исследования для идентификации минералов псиломеланового типа ограничены и разъяснение их сложной физико-химической природы с помощью одних термограмм не имеет достаточных обоснований.

Коротко остановлюсь и на правомочности выделения Е.Я.Роде (1952) второго нового минерала марганца β -курнакита. Этот минерал приведен в последнем издании справочника "Минералы" (1967). Предполагается, что β -курнакит в природе встречается в контактно-измененных рудах Чиатурского бассейна. Однако вызывает сомнения то обстоятельство, что для выделения нового минерала автор ограничивается приведением данных неполного химического анализа руды, причем и по этим данным состав образцов колеблется в широком диапазоне атомных отношений O: Mn (от 1,58 до 1,85). Такой состав не дает оснований приписывать новому минералу формулу Mn_2O_3 . По результатам неполного химического анализа нельзя судить об отсутствии в этих образцах кремнекислоты. Между тем это определение необходимо, так как данные рентгенографии и термографии для β -курнакита тождественны таковым для браунита, минерала, характеризующегося наличием в составе молекулы кремнекислоты.

В моем распоряжении были пробы руды из контактно-измененных зон Чиатурского месторождения - обр. 6, 8 (нагорье Перевиси, коллекция Л.Е.Штеренберга). Данные рентгенографического и химического анализов однозначно свидетельствуют, что эти образцы представлены браунитом (см. рис. 4, табл. 2 и 3). Очевидно, аналогичные образцы были исследованы и в работе Е.Я.Роде.

В заключение следует отметить, что переоценка возможностей какого-либо одного метода исследования марганцевых руд, в данном случае термического, приводит к получению сомнительных результатов. В настоящее время нет достаточных оснований для того, чтобы выделять ранее известные продукты термического синтеза α - Mn_2O_3 и β - Mn_2O_3 в качестве новых природных минералов. Метод термического анализа представляет значительный интерес при исследовании марганцевых руд, но интерпретация его результатов целесообразна в комплексе с другими методами исследования, в первую очередь с химическим.

Многие недочеты в разработке метода термического анализа марганцевых руд связаны с отсутствием в свое время тех технических возможностей, которые появились сейчас. Значительно облегчается задача интерпретации термических эффектов на кривых нагревания при синхронной записи термограмм и кривых потери веса-дерииватограмм. Последние в сочетании с данными химического анализа представляются весьма перспективными для фазового анализа марганцевых руд. Это было продемонстрировано при расшифровке термических эффектов на каждом этапе нагревания пиролюзита. Представляет интерес оценка возможностей этих методов для количественного определения марганцевых минералов в рудах промышленных месторождений, в частности Никопольском.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В МАРГАНЦЕВЫХ РУДАХ

На примере пиролюзита была показана возможность качественной и количественной характеристики изменений в составе образца на каждом этапе нагревания сочетанием термовесового и химического методов исследования. Своеобразие термических преобразований манганита, как отмечалось выше, заключается в их различиях при нагревании на воздухе и в токе азота. При нагрева-

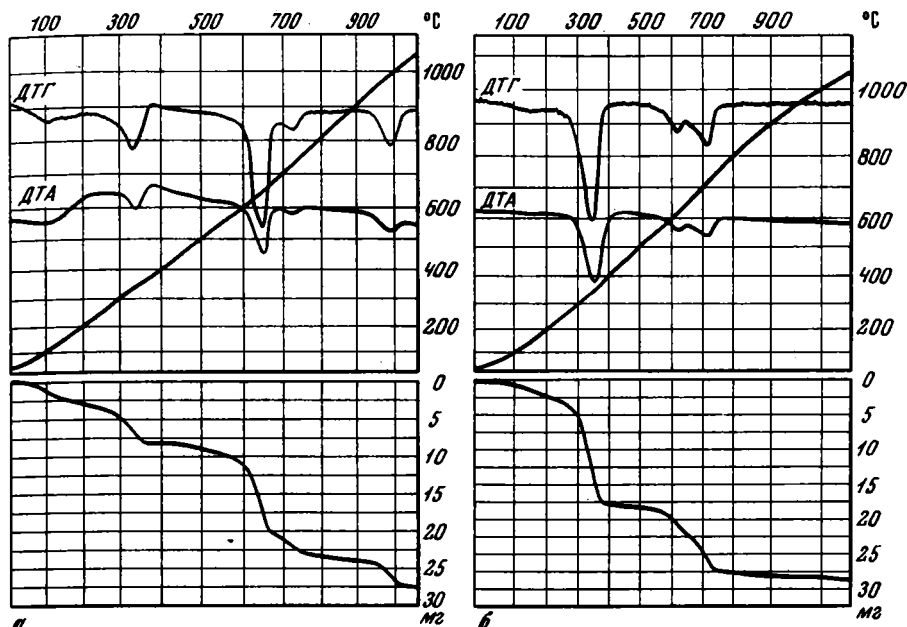


Рис. 9. Дериватограммы марганцевой руды, Никополь, обр. 136

а – нагрев на воздухе; б – нагрев в токе азота

нии на воздухе происходит окисление обезвоженного манганита, отражающееся на термограммах в уменьшении эндотермического манганитового эффекта и появлении экзотермического эффекта, который непосредственно связан с первым – эндотермическим и появляется на правом крыле его. В минералогической практике обычно приводятся термограммы, снятые на воздухе, и на их основе оценивается минеральный состав проб. Сопоставление ряда термограмм образцов марганцевой руды привело меня к выводу, что не всегда такая оценка дает объективные результаты, иногда она противоречит данным химического анализа (Базилевская, 1974). Покажу это на примере обр. 136 (см. табл. 7) марганцевой руды из Никопольского месторождения, имеющего следующий химический состав (в %): SiO_2 – 3,25; Al_2O_3 – 0,41; Fe_2O_3 – 0,70; CaO – 0,38; MgO – 0,36; Na_2O – 0,19; K_2O – 0,42; H_2O^+ – 7,67; H_2O^- – 0,87; MnO – 24,63; MnO_2 – 61,13; TiO_2 , BaO , CO_2 , C , SO_3 , P_2O_5 – нет. Если судить по данным химического анализа, то с помощью расчетного метода можно предположительно ожидать, что 61,05% марганца связано в манганите ($\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$) и 30,95% приходится на пиролюзит (расчет имеет условное значение и верен лишь для двухкомпонентной смеси манганита и пиролюзита).

Однако, если обратиться к результатам термического анализа, приведенным на дериватограмме (рис. 9,а), то видно, что на термической кривой манганитовый эффект имеет весьма слабую выраженность, не соответствующую приведенному расчетному составу образца. Судя по этой кривой, можно думать, что образец представлен существенно пиролюзитовой рудой с незначительной примесью манганита. Кривая потери веса подтверждает этот вывод – расчет ее дает всего 1,5% потери воды в манганитовом интервале температур – при 340°C , что в пересчете на марганцевые окислы соответствует 14,55% манганита. В таком количестве манганита может быть связано только 5,91% Mn^{2+} , а по данным химического анализа двухвалентного марганца в этом образце содержится 24,63%. Остается неясным, как увязать данные химического и термовесового анализа, если иметь в виду отсутствие карбонатных форм марганца и наличие пиролюзитового эффекта на термограмме. Сомнительно, чтобы оставшаяся закись марганца могла быть связана с пиролюзитом. Это несоответствие исчезает при рассмотрении дериватограммы того же образ-

ца, снятой в токе азота (см. рис. 9,б). Как видно, конфигурация термической кривой в этом случае существенно отличается от рассмотренной выше. Кривая нагревания показывает явное преобладание манганитового эффекта над пиролюзитовым, имеющим подчиненное значение. Это полностью согласуется с химическим составом образца, а расчет кривой потери веса дает 6,25% убыли воды, что в пересчете на марганцевые окислы манганита составляет 60,99% и хорошо сходится с приведенным выше расчетом по данным химического анализа. Совпадение полученных результатов свидетельствует о наличии в данном образце только двух марганцевых минералов – манганита и пиролюзита.

Таким образом, запись дериватограмм в токе азота позволяет получать объективные данные для суждения о минеральном составе марганцевых руд. При этом появляется возможность не только количественно оценить содержание манганита, но и определять по расчету на основании данных химического анализа возможную примесь пиролюзита. При нагревании на воздухе судить об этом однозначно нельзя, так как образующаяся при нагревании β - MnO_2 усиливает пиролюзитовый эффект и искажает истинное содержание этого минерала в руде. Рассмотренный пример показывает целесообразность применения метода термовесового анализа в сочетании с химическим для фазового анализа марганцевых руд.

Принципиальная возможность определения манганита таким путем основана на строго стехиометрическом составе этого минерала и на специфике удаления кристаллизационной воды при нагревании манганита в токе азота. Успешное применение термического метода связано с учетом термовесовых преобразований других марганцевых минералов, испытывающих превращения в "манганитовом" интервале температур. Не может вызывать сомнения применимость термовесового метода определения манганита в смеси с браунитом и гаусманитом – минералами, термические преобразования которых начинаются при значительно более высоких температурах. Сложнее обстоит дело для широко распространенных смесей низкотемпературных марганцевых окисных минералов с псиломеланами. Вероятность несколько повышенной обводненности седиментационно-диагенетических минералов – манганита и пиролюзита, а также возможность присутствия в руде минералов псиломеланового типа вынуждают несколько изменить технику измерения кривой потери веса, принятую в термическом анализе. Обычно потеря веса определяется измерением расстояния по вертикали от начала этого процесса, фиксируемого на кривой ДТГ, и до конца его. Вертикальным линиями, опущенными из этих точек, отсекается соответствующий участок кривой потери веса и из точек пересечения проводятся горизонтальные линии, расстояние между которыми дает величину потери веса. Такой прием дает хорошие результаты на эталонных образцах минералов, где кривая потери веса представляет собой сочетание направлений, близких к горизонтальному и вертикальному. Если же исследуется руда, то эффекты отдельных минералов проявляются на фоне других, и этот фон необходимо учитывать. Наиболее существенными являются примеси обводненных минералов, содержащих переменные количества слабосвязанной воды, удаляющейся при нагревании постепенно. Для выяснения возможного влияния примесей на проявление манганитового эффекта были сделаны механические смеси в заранее известных соотношениях между отдельными компонентами.

На рис. 10 приведены дериватограммы манганита, пиролюзита и псиломелана, а также механических смесей пиролюзита и псиломелана с манганитом в соотношении 1:1. Как видно, в интервале температур манганитового эффекта (300–400°C) и пиролюзит, и псиломелан продолжают терять вес. Это связано с потерей слабосвязанной воды и происходит плавно, не мешая четкому проявлению манганитового эффекта. Для точного количественного учета содержания манганита в этих смесях необходимо вычесть потерю веса примесями (пиролюзитом или псиломеланом) в соответствующем интервале температур. В данном случае не представляет труда определить ее по термовесовым кривым чистых минералов, в рудах же неизвестны ни количества примесей, ни их состав, поэтому не может быть учтен и наклон кривой потери веса, связанный с

ними. Основываясь на эмпирических данных о плавной потере веса в марганцевом интервале температур пиролюзитом и псиломеланом, можно прийти к выводу о целесообразности измерения величины потери веса марганитом по вертикали, проведенной между конечными точками перегиба кривой до пересечения ее с касательными, построенными в продолжение хода кривой потери веса до начала марганцевого эффекта и после него. Опыт показывает, что такой прием измерения снижает ошибку определения и дает возможность получать результаты, увязывающиеся с данными химического анализа.

Способ расчета дериватограмм и сопоставление его результатов с данными химического анализа покажу на примере обр.214 (см.табл.7) марганцевой руды из Никопольского месторождения с химическим составом (в%): SiO_2 - 4,36; Al_2O_3 - 0,64; Fe_2O_3 - 1,07; CaO - 0,18; BaO - 0,32; Na_2O - 0,19; K_2O - 0,64; H_2O^+ - 10,29; H_2O^- - 0,49; P_2O_5 - 0,01; MnO - 35,40; MnO_2 - 46,66 (сумма 100,25%). На рис. 10,а приведена его дериватограмма, записанная в токе азота. Первый марганцевый эффект на этой дериватограмме соответствует потере кристаллизационной воды. Характерной особенностью последней, отличающей ее от других форм слабосвязанной воды, является удаление в сравнительно узком интервале температур (300-400°C), сопровождающееся разрушением кристаллической структуры марганита. Именно это свойство кристаллизационной воды используется для количественного определения марганита, так как ни в одном другом марганцевом минерале не происходит столь резкой потери веса в указанном интервале температур. Поэтому расчет процентной убыли веса образца в марганцевом интервале по кривой потери веса, снятой в токе азота, даст процентное содержание кристаллизационной воды марганита.

В данном случае навеска проб составляет 300 мг, шкала потери веса - 50 мг, одно деление на шкале потери веса составляет 0,84% веса образца, а вся потеря - 8,90%. Дальнейшие расчеты проводятся согласно молекулярным соотношениям связанных в марганите окислов, при этом используются следующие коэффициенты пересчета для процентных соотношений: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO} = 3,94$, $\text{MnO} \rightarrow \text{MnO}_2 = 1,225$, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{марганит} = 9,76$.

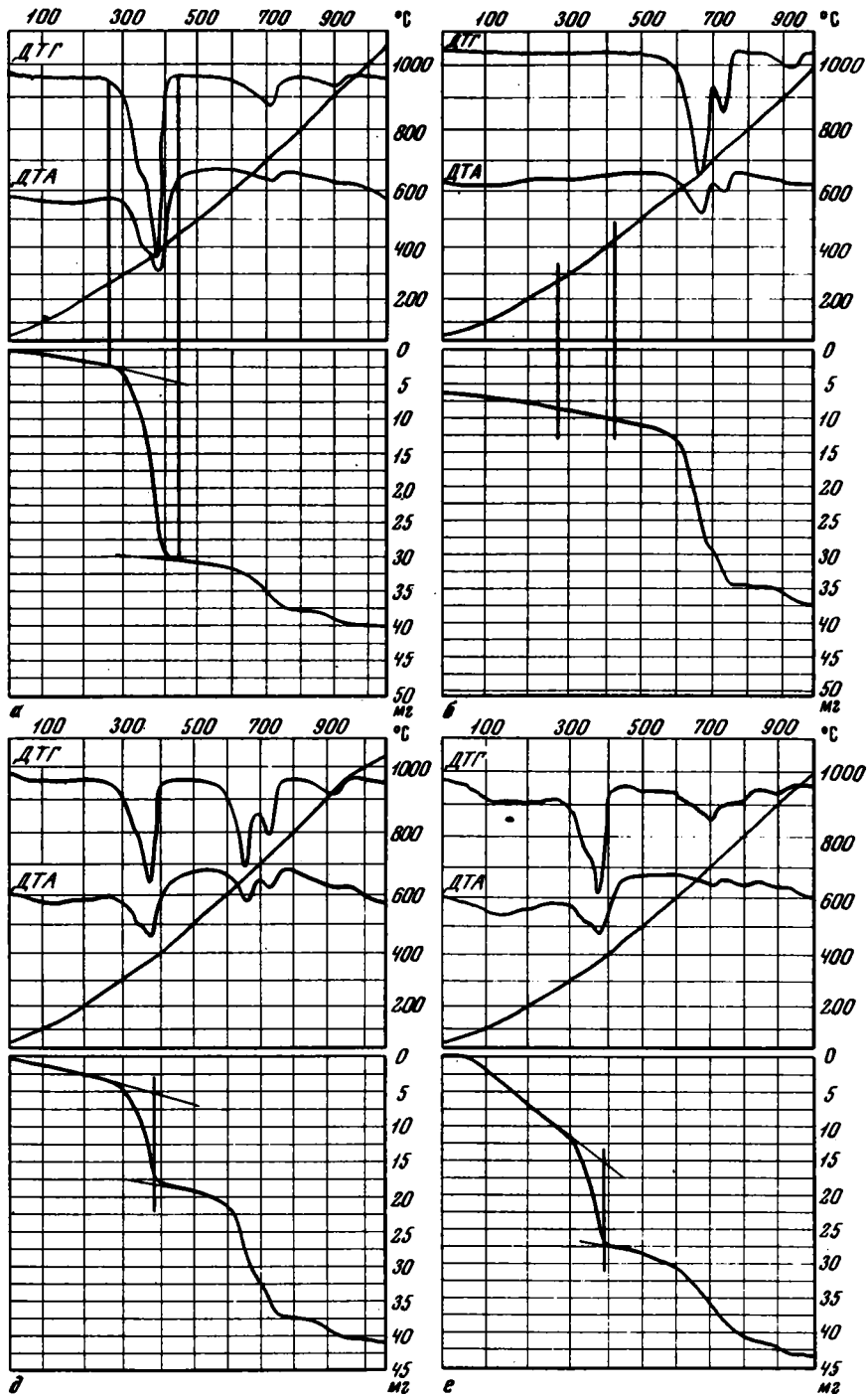
Таким образом, в рассматриваемом образце рассчитанная потеря веса при удалении кристаллизационной воды может быть связана с $8,90 \times 9,76 = 86,86\%$ марганита, в котором содержится 35,07% MnO и 42,96% MnO_2 .

Обратимся к данным химического анализа, из которых видно, что содержание MnO , определенной химически и по расчету кривой потери веса, в данном случае практически совпадает. Это свидетельствует, что основное количество MnO связано в марганите. По формуле марганита на это количество MnO должно приходиться 42,96% MnO_2 , а по данным химического анализа его содержится 46,66%, т.е. не связано в марганите 0,33% MnO и 3,70% MnO_2 . Очевидно, это примесь другого, более окисленного по сравнению с марганитом, минерала.

Ниже будет приведено минералогическое описание этого образца, подтверждающее его существенно марганцевый состав. Однако с уверенностью судить о наличии окисленных примесей и их количестве на основе минералогического исследования затруднительно, а предлагаемый метод позволяет получать такие данные.

В настоящее время неизвестны другие возможности количественной характеристики минерального состава марганцевых руд, сопоставление с которыми позволило бы оценить результаты термохимического определения, поэтому для контроля были использованы механические смеси минералов, составленные в заранее известных соотношениях. В качестве марганцевого компонента в этих смесях использовался обр. 214 марганцевой руды.

При рассмотрении кривых потери веса марганита и механических смесей марганита с пиролюзитом и псиломеланом, приведенных на рис. 10, получено хорошее совпадение результатов термохимического расчета марганита с истинным содержанием его в приготовленных смесях с пиролюзитом. Смеси марганита с псиломеланом показывают относительную ошибку в определении марганита от +1,8 до -1,8%. Эта ошибка объясняется тем, что в "марганцевом" интервале температур образцы псиломелана дают некоторый, хотя внешне и



слабый, изгиб на кривой потери веса, сказывающийся на расчете. Тем не менее, как показала практика, целесообразность применения этого метода для оценки минерального состава руды очевидна, если сочетать его с химическим определениями. Положительная ошибка при этом выразится в получении содержания Mn^{2+} , превышающем химически найденную величину, что легко фиксируется. Забегая несколько вперед, отметим, что таких проб среди исследованных образцов природных руд не наблюдалось.

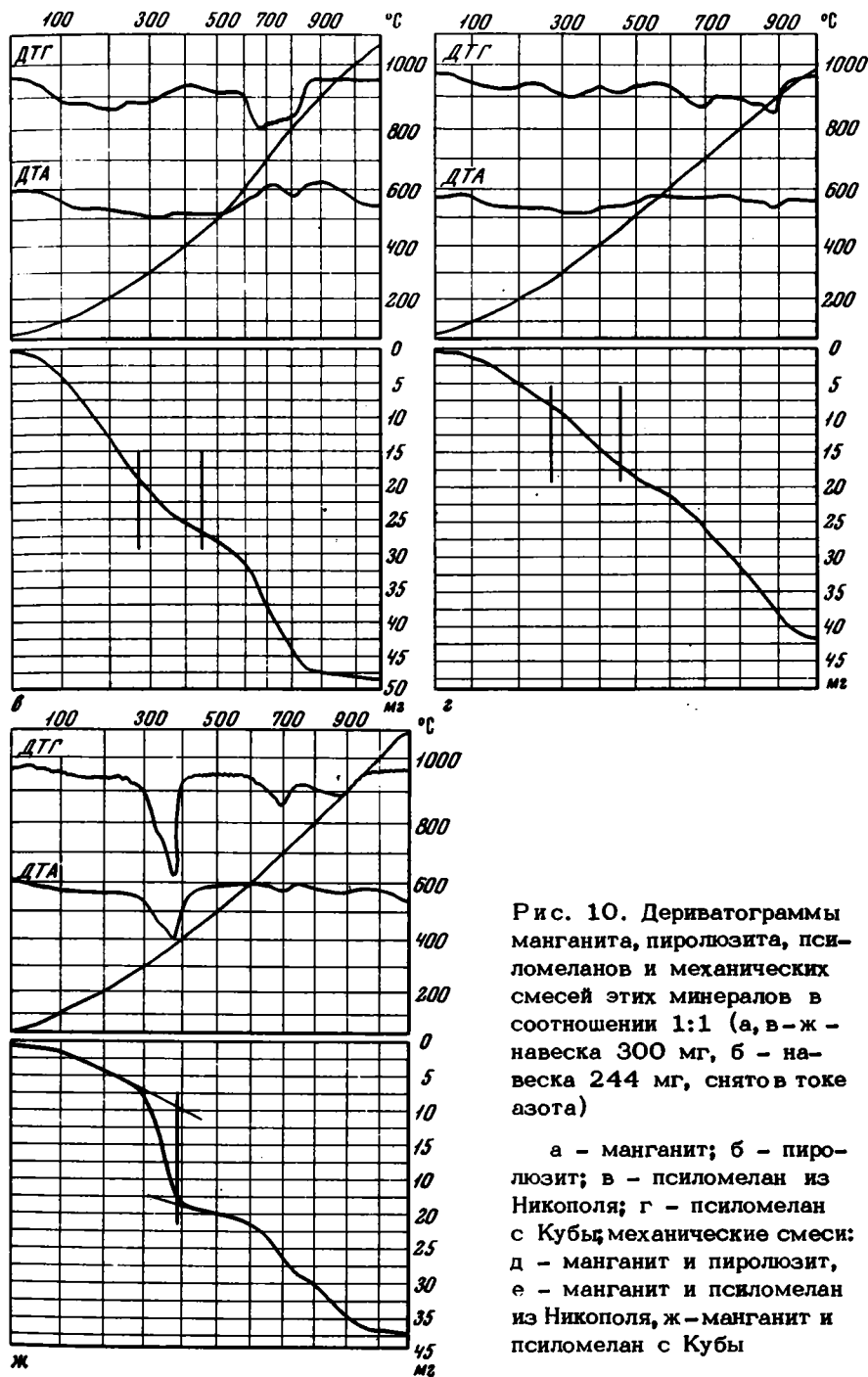


Рис. 10. Дериватограммы манганита, пиролюзита, псиломеланов и механических смесей этих минералов в соотношении 1:1 (а, в-ж - навеска 300 мг, б - навеска 244 мг, снятов токе азота)

а - манганит; б - пиролюзит; в - псиломелан из Николая; г - псиломелан с Кубь; механические смеси: д - манганит и пиролюзит, е - манганит и псиломелан из Николая, ж - манганит и псиломелан с Кубь

Отрицательная ошибка даст некоторую недооценку содержания манганита, однако обычно принятая в минералогической практике оценка этого содержания термическим методом, проводимым на воздухе, приводит к получению еще менее точных результатов.

В табл. 6 дан расчет дериватограмм, представленных на рис. 10.

Можно отметить, что предлагаемый метод определения манганита в рудах, по-видимому, может быть несколько усовершенствован и уточнен за счет

Таблица 6

Расчет содержания манганита в механических смесях по кривым потери веса при нагревании в токе азота

Исходный состав смеси	Содержание манганита, % (по данным химического анализа)	Расчет по кривым потери веса при навеске 300 мг		
		потеря веса, % (убыль H_2O манганита)	пересчет на манганит ($H_2O \times 9,76$)	относительная ошибка, %
Манганит, обр. 214	87,84	8,90	86,86	-
Манганит+пирролюзит, обр. 9 (1:1)	43,92	4,45	43,43	-
Манганит+псиломелан, обр. 203 (1:1)	43,92	4,37	42,65	-1,8
Манганит+псиломелан, Куба (1:1)	43,92	4,53	44,21	+1,8

повышения чувствительности аппаратуры. Оптимальная навеска не должна превышать 200 мг. Однако и сейчас теоретические и экспериментальные предпосылки термохимического определения манганита очевидны. Более полное представление о целесообразности этого определения манганита может быть получено при опробовании этого метода на образцах природных руд.

В настоящей главе обобщены результаты аналитической работы, позволившей выяснить причины теоретической несостоятельности ряда методик химического фазового анализа, усовершенствовать приемы термического метода исследования марганцевых руд и рекомендовать в итоге термохимический метод количественной оценки минерального состава марганцевых руд.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА МАРГАНЦЕВЫХ РУД НИКОПОЛЬСКОГО БАССЕЙНА

Как уже указывалось, марганцевые руды Никопольского и других осадочных неметаморфизованных месторождений содержат весьма ограниченное число окисных марганцевых минералов: манганит, пиролюзит и минералы псиломеланового типа. По степени распространенности в Никопольском бассейне руды последнего типа занимают существенное место среди окисных и окисленных руд. Минералогическая классификация В.И. Грязнова ("Никопольский марганцеворудный бассейн", 1964) для группы окисных руд выглядит так: манганито-псиломелановые, пиролюзито-псиломелановые, манганито-пиролюзито-псиломелановые, манганитовые, пиролюзитовые, псиломелановые, вернадитовые. Между тем идентификация псиломелановых минералов и особенно их количественный учет весьма затруднительны.

В моем распоряжении была большая коллекция руд и рудных стяжений этого месторождения, любезно предоставленная П.Ф. Андрущенко. Она охватывает практически все разновидности руд по текстурно-структурным признакам и минеральному составу. В работе использована часть этих образцов, преимущественно рудных стяжений, типичных для никопольских руд и легко выделяющихся из вмещающей породы в форме конкреций, желваков и кусков различной величины. На таких образцах более четко фиксируются проявления свойств минералов, учитываемые в фазовом анализе.

Для минералогического контроля исследуемых руд было проведено микроскопическое изучение полированных шлифов. Эта работа была проделана под руководством П.Ф. Андрущенко.

Метод минераграфического изучения марганцевых руд требует довольно высокой квалификации исследователя, особенно при идентификации тонко- и скрытокристаллических разновидностей минералов. В то же время он является одним из основных при минералогическом исследовании и дает первое представление о наличии определенных минералов, соотношениях между ними и особенностях их кристаллического строения. Существенную помощь для определения минералов может оказать применение специальных диагностических травителей. Для марганцевых минералов в качестве таких реагентов используют восстановительные растворы, применялся раствор разбавленной серной кислоты (1-2%-ной) с добавлением нескольких капель пергидроля, который в кислой среде действует как восстановитель на Mn^{4+} . В течение 8-10 сек этот раствор затравливает участки, сложенные пиролюзитом, и практически не действует на манганит. По-видимому, суть реакции заключается в том, что ионы Mn^{4+} в манганите находятся в связанном с ионами Mn^{2+} состоянии и для того, чтобы этот реагент начал действовать на Mn^{4+} манганита, требуется некоторое время для освобождения его из связанного состояния после предварительного взаимодействия разбавленной кислоты с ионами Mn^{2+} . Только после этой реакции освободившиеся ионы Mn^{4+} будут восстанавливаться. Ограничение времени взаимодействия восстановительного реагента позволяет подобрать оптимальные условия для идентификации этих минералов. Псиломелан и сажистые разновидности пиролюзита затравливаются примерно одинаково несколько сильнее хорошо окристаллизованного пиролюзита. В хорошо отполированных шлифах не представляет особого труда отличить достаточно

раскристаллизованные разновидности пиролюзита от манганита по отражательной способности, трещинам спайности и внутренним рефлексам. Для манганита характерны относительно невысокая твердость, при прочерчивании иглой цвет черты красновато-бурый; он дает сильные эффекты анизотропии при скрещенных николях и обладает более сильным двуотражением, чем пиролюзит (Андрущенко, 1954). Однако, несмотря на несомненные достоинства этого метода исследования, широкое развитие в Никопольском бассейне тонко- и скрытокристаллических разновидностей минералов затрудняет их идентификацию под микроскопом. Свидетельством этого может служить тот факт, что впервые манганит в рудах этого месторождения был установлен В.И.Грязновым только в 1950 г., т.е. после почти полувековой истории исследований этого месторождения.

Для части объектов были исследованы прозрачные шлифы – обычно они использовались для характеристики состава вмещающей породы, непосредственно контактирующей с различными выделениями окисных руд. Для наиболее интересных пород были сделаны полные химические анализы.

Рассмотрение образцов руды производилось в соответствии с их текстурно-структурными особенностями – от мельчайших выделений окислов марганца, представленных землистыми рудами, до крупных стяжений.

ЗЕМЛИСТЫЕ РУДЫ

Землистые руды рассматриваются здесь в порядке увеличения крупности слагающих их рудных частей.

1. Глинистой разновидностью землистых руд является обр. 229 из шахты 23 рудника им. Орджоникидзе (Западная площадь). Согласно полевому описанию, это полуокисленная манганитовая руда с прослоями глинистого цемента.

Рыхлая землистая масса гидроокислов марганца содержит реликты оолитов, изрезка сплошные рудные стяжения. Были исследованы более темные прослои этой руды. Химический анализ подтверждает полевое описание образцов (табл. 7), состав марганцевых окислов (в %): MnO –25,69; MnO_2 –51,34; H_2O^+ – 9,08; H_2O^- – 0,80 – может свидетельствовать о наличии сильно окисленного манганита. Однако о количестве манганита судить по данным химического анализа затруднительно, так как часть Mn^{2+} может находиться в связанном состоянии в псиломелане. Нельзя также однозначно отнести окисленные продукты к той или иной разновидности минералов.

Чтобы ответить на эти вопросы, обратимся к термовесовому методу анализа в сочетании с данными химических определений. На примере этого образца рассмотрим дериватограммы, снятые на воздухе и в токе азота. На рис. 11, а приведена дериватограмма, снятая на воздухе. На кривой нагревания имеются следующие хорошо выраженные эффекты: эндотермический эффект удаления кристаллизационной воды из манганита при $340^{\circ}C$, экзотермическое поднятие на правом крыле этого эффекта при $400^{\circ}C$, соответствующее окислению части обезвоженного манганита до состава пиролюзита. Затем отмечается эндотермический эффект при $640^{\circ}C$, который типичен для пиролюзита (β - MnO_2), диссоциирующего при этой температуре до состава Mn_2O_3 (β -модификация), далее – эндотермический эффект при $720^{\circ}C$, характерный для преобразования α - Mn_2O_3 (образующейся в результате обезвоживания неокисляющейся части манганита) до α - Mn_3O_4 . Наконец, последний эндотермический эффект при $1000^{\circ}C$ соответствует преобразованию β - Mn_2O_3 до состава Mn_3O_4 .

По данным этой термограммы трудно сказать, с чем связан пиролюзитовый эффект – только с образованием β - MnO_2 в результате окисления части манганита при нагревании или же с примесью пиролюзита в исходном образце. Не может ответить на этот вопрос и кривая потери веса, снятая на воздухе. Более того, расчет, проведенный на основании этой кривой, свидетельствует, что потеря веса, соответствующая удалению воды манганита, составляет 3,13%, что соответствует 12,33% содержания MnO в манганите, в то время как по данным химического анализа содержание MnO в данном образце

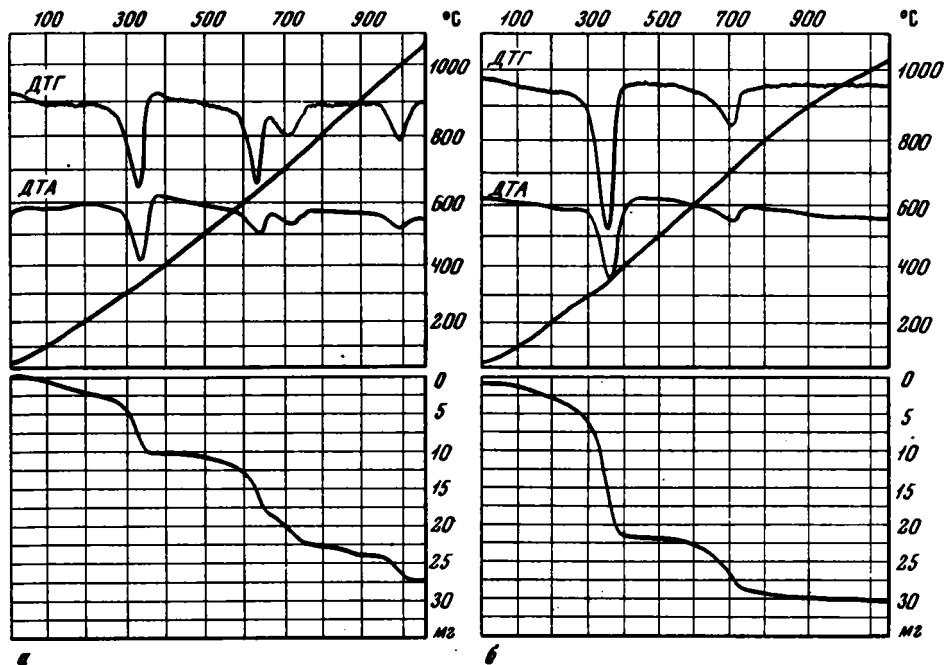


Рис. 11. Дериватограммы глинистой разновидности землистой руды, обр. 229
 а - нагревание на воздухе; б - нагревание в токе азота

составляет 25,69%. (Навеска образца, снятого на дериватограмме, равна 200 мг, шкала потери веса рассчитана на 50 мг.)

Итак, данные термовесового анализа, проведенного при нагревании образца на воздухе, находятся в очевидном противоречии с данными химического анализа.

Теперь рассмотрим дериватограмму, приведенную на рис. 11,б и отражающую термовесовые преобразования этого же образца при нагревании в токе азота. В этом случае исключается процесс окисления манганита при обезвоживании, и термограмма характеризуется всего двумя эндотермическими эффектами: манганитовым при 340°C, в результате которого образуется $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, и эффектом при 720°C, соответствующим диссоциации образовавшейся $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ до состава Mn_3O_4 . Особый интерес представляет отсутствие в этом случае пиролюзитового эффекта при 640°, который имел четкое выражение на предыдущей термограмме. Очевидно, это свидетельствует об отсутствии заметной примеси пиролюзита в исходном образце. Расчет кривой потери веса показывает, что "манганитовый" эффект на ней составляет 5,2 крупных деления, каждое из которых соответствует 1,25% веса образца, таким образом, этот перегиб оценивается в 6,5% убыли воды из манганита. Такое количество воды в манганите может быть связано с 25,68% MnO ($6,5 \times 3,94 = 25,68$). По данным химического анализа, содержание MnO_2 в этом образце равно 25,69%. Хорошее совпадение этих величин позволяет сделать вывод о наличии в данном образце манганита в количестве 63,60%. Содержание MnO_2 , по данным химического анализа, составляет 51,34%, из них в манганите связано 31,42%. Разность между этими величинами равна 19,92% и соответствует содержанию в данной пробе двуокиси марганца в свободном состоянии, по-видимому, в форме вернадита, так как наличие пиролюзита исключается по данным термического исследования. Под вернадитом понимается минерал, выделенный А.Г.Бетехтиным и представленный гидратированной двуокисью марганца. Слабая раскристаллизованность этого минерала не позволяет обычно отделить его от других минералов псиломеланового типа ни по данным рентгенографического анализа, ни по термическим исследованиям. Основным критерием для его идентифика-

Таблица 7

Химический состав марганцевых руд Никопольского бассейна

Компонент	Номер							
	35-а	35-б	3-а	3-б	229	213	57-а	57-б
SiO ₂	4,76	12,20	3,54	28,83	6,26	21,15	18,36	57,91
TiO ₂	Нет	0,10	Нет	0,18	Нет	0,17	0,25	0,36
Al ₂ O ₃	1,04	2,60	2,38	2,43	1,40	3,01	3,45	12,85
Fe ₂ O ₃	0,80	1,45	3,00	3,36	1,07	5,67	3,13	6,41
CaO	0,25	10,00	4,88	17,23	2,43	3,62	1,40	1,18
MgO	Нет	2,25	Нет	1,75	0,33	0,87	1,51	3,16
BaO	"	Нет	1,12	2,39	0,46	1,61	0,70	Нет
Na ₂ O	0,16	0,42	0,21	0,68	0,37	0,52	0,88	0,56
K ₂ O	0,34	0,81	0,34	0,92	0,23	2,01	3,36	2,75
H ₂ O ⁺	10,22	2,14	9,55	1,55	9,08	6,48	4,69	5,32
H ₂ O ⁻	0,60	1,04	0,71	0,48	0,80	2,32	3,12	7,91
CO ₂	0,08	30,68	4,18	23,80	Нет	1,24	Нет	Нет
C	Нет	0,05	Нет	0,05	"	Нет	0,08	"
SO ₃	"	Нет	0,37	1,20	0,18	0,32	Нет	"
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,17	0,04	0,01	0,28	0,01	0,01
MnO	35,80	35,22	27,47	14,50	25,69	14,24	1,78	0,43
MnO ₂	46,20	0,35	42,10	0,29	51,34	36,78	56,74	0,79
Сумма	100,26	99,32	100,02	99,68	99,65	100,29	99,46	99,64

ции являются данные химического анализа, согласно которым характерным свойством вернадита является отсутствие связанного Mn²⁺.

Согласно данным химического анализа (см. табл. 7), в этом образце имеется повышенное содержание окиси бария (0,46%), которую, вероятно, надо также отнести к марганцевому компоненту – примеси манганита. Вопрос о том, представлен ли барий в бариевом псиломелане, находящемся в смеси с вернадитом, или входит в состав всего псиломеланового компонента, остается открытым. В общем виде эмпирическая формула марганцевого компонента – примеси выглядит так: $0,013\text{BaO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 0,83\text{H}_2\text{O}$. Глинистый цемент, включающий марганцевые стяжения, марганца не содержит (см. табл. 7).

2. Песчаной разновидностью кусково-землистой руды является обр. 213 (рис. 12). Это рыхлая песчаная окисная руда крупноплощатого строения. Отдельные прослой мощностью 4–5 см сложены рыхлым существенно песчаным веществом с примесью глины. Чередуются темные прослой, в которых пылевидные скопления гидроокислов марганца расположены в виде пятен среди глинистого вещества. Химический анализ темных прослоев (см. табл. 7) показывает содержание (в %): MnO – 14,24; MnO₂ – 36,78; BaO – 1,61; H₂O – 8,80, более светлые пятна также содержат марганец в форме кальциевого родохрозита (MnCO₃ – 20,61 и CaCO₃ – 16,60%). Таким образом, по данным химического анализа, этот образец представлен смешанной окисно-карбонатной рудой.

Рассмотрение дериватограммы этого образца для пробы, взятой из темных прослоев (рис. 13, а, б), свидетельствует о наличии в ней некоторого количества манганита – отмечается эффект при 380°С. Расчет по кривой потери веса

образца									
19	203	89-а	89-б	147	136	9	214	176	118
8,31	10,80	3,32	24,32	4,05	3,25	2,75	4,36	5,62	4,21
Нет	0,18	Нет	0,25	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
1,41	2,31	0,46	3,90	1,24	0,41	"	0,64	1,41	"
1,60	3,60	1,65	4,89	1,34	0,70	2,58	1,07	1,91	0,66
0,89	1,57	0,62	1,29	1,10	0,38	2,57	0,18	1,65	0,63
0,39	1,69	0,35	0,90	1,00	0,36	Нет	Нет	0,90	0,39
Нет	Нет	Нет	0,65	Нет	Нет	"	0,32	1,53	Нет
0,31	0,96	0,19	0,43	0,12	0,19	0,16	0,19	0,42	0,14
1,06	2,97	0,38	1,44	0,31	0,42	0,31	0,64	1,29	0,29
6,61	8,90	10,12	7,98	9,69	7,67	1,32	10,29	2,37	9,66
0,76	0,90	0,85	2,85	0,67	0,87	0,61	0,49	1,47	0,30
0,36	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Нет	0,11	"	"	"	"	"	"	"	"
"	Нет	"	0,10	"	"	"	"	0,08	"
"	0,01	0,01	0,02	0,02	"	0,09	0,01	0,01	0,01
22,28	5,80	32,15	16,95	31,98	24,63	Нет	35,40	3,84	36,80
55,89	60,76	49,38	34,44	48,19	61,13	89,20	46,66	77,33	46,64
99,87	100,56	99,48	100,41	99,71	100,01	99,57	100,25	99,83	99,73

дает 22,03% манганита. В сочетании с данными химического анализа можно предполагать наличие в пробе минерала псиломеланового типа, обогащенного барием. Оставшиеся после расчета на манганит рудные компоненты группируются следующим образом (в %): MnO - 4,95, MnO_2 - 25,87; BaO - 1,61. Относительная бедность руды не позволяет достоверно рассчитать содержание связанной в псиломелане воды. Характерной особенностью псиломеланового минерала в данной пробе является относительно высокое содержание Mn^{2+} и наличие бария. Если сопоставлять химический состав окисных прослоев с вмещающей породой (см. табл. 7), не содержащей BaO , то следует признать первичноокисный состав этих образований, включенных главным образом в глинистые прослои.

Рудный компонент песчанистых прослоев представлен кальциевым родохромитом с незначительными следами окисления (MnO_2 - 0,33%).

3. Еще одним представителем этого типа руд является обр. 57 из шахты 19 Коминтерн-Марьевского участка (Восточная площадь). Он относится к глинисто-землистой разновидности руд (рис. 14). Руда имеет неправильно-слоистое строение, глинистая масса включает прослои темных гидроокислов марганца, образующих более плотные сгустки и солиды, а также отдельные корочки. Химический состав темных прослоев следующий (в %): MnO - 1,78; MnO_2 - 56,74; H_2O^+ - 7,81. Кроме того, содержится 0,70% BaO и отмечается несколько повышенное содержание калия (K_2O - 3,36%). Для окисных руд такого типа результаты химического анализа являются основным показателем минерального состава. Высокая степень окисленности этого образца, гидратированность и отсутствие пиролюзитового эффекта на термограмме

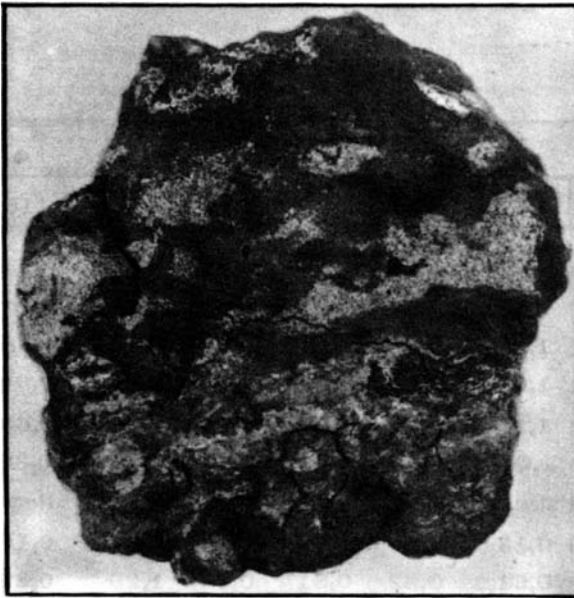


Рис. 12. Песчаная разновидность кусково-землистой руды, обр. 213 (1/2 nat. величины)

Рис. 13. Дериwатогрaммы песчаной разновидности кусково-землистой руды, обр. 213

а - нагрев на воздухе;
б - нагрев в токе азота

Рис. 12.

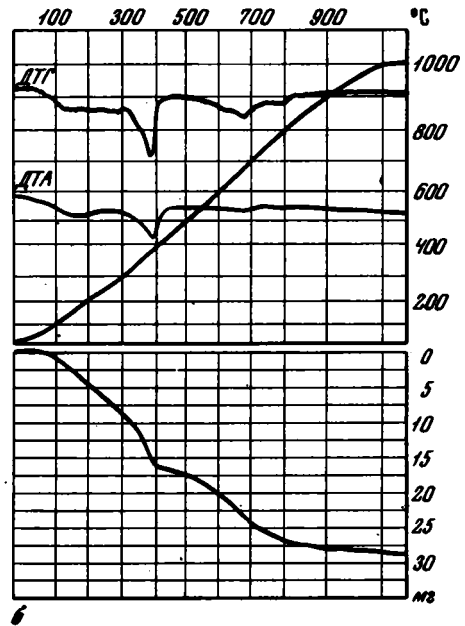
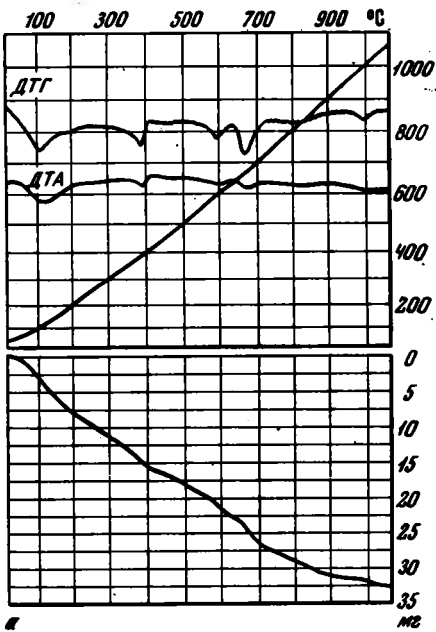


Рис. 13.

позволяют отнести его к минералам псиломеланового типа. Как показывают данные химического анализа (см. табл.7), глинистые прослои лишь слегка обогащены окислами марганца, по-видимому, за счет загрязнения зон, примыкающих к более темным прослоям.

Рассмотренные разновидности землистых руд характеризуются тонкодисперсным строением слагающих их минералов - манганита и псиломелана. Общее для их псиломеланового компонента - некоторая обогащенность барием и относительно невысокое содержание Mn^{2+} , либо полное отсутствие его. Обычно руды этого типа бедны марганцем и окрашены в черный цвет, отчего их иногда называют сажистыми. Несколько более богаты землистые руды с реликтами оолитов и другими плотными включениями. Иногда величина включений достигает значительных размеров, и тогда такие руды относятся к кусково-землистым.

Рис. 14. Глинисто-землистая руда, обр. 57 (0,9 нат. величины)



Рис. 14.

Рис. 15. Дериватограммы кусково-землистой руды, обр. 19

а - нагрев на воздухе; б - нагрев в токе азота

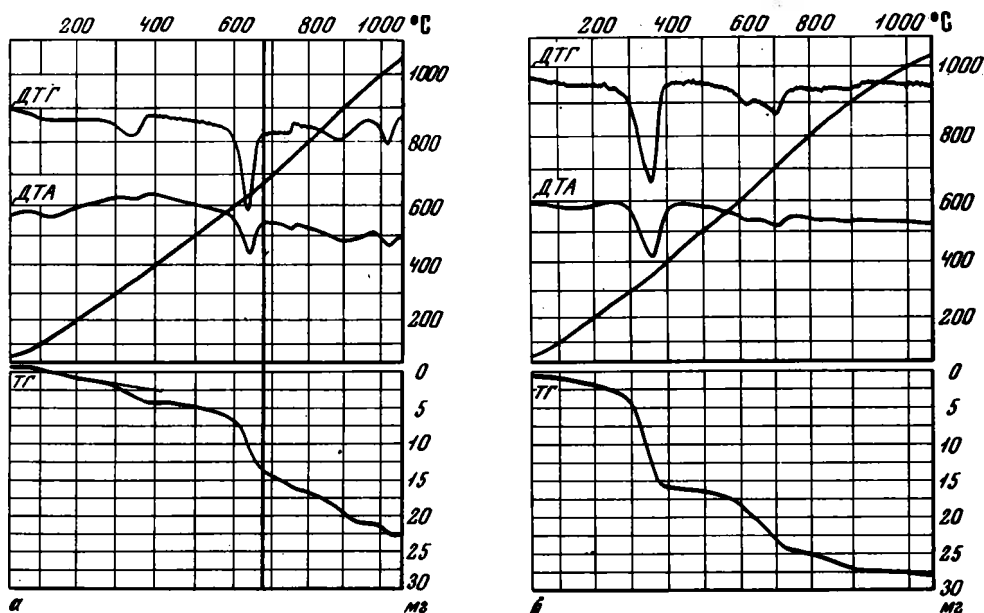


Рис. 15.

4. Примером кусково-землистой руды является обр. 19, взятый из шахты 19 Коминтерн-Марьевского участка. По данным химического анализа можно предполагать наличие в этом образце манганита ($MnO - 22,28\%$, $MnO_2 - 55,89\%$, $H_2O - 7,37\%$). В полированном шлифе видны оолиты скрытокристаллического манганита концентрически слоистого и скорлуповатого строения. Межоолитовые пространства сложены рыхлым более тонкозернистым окисным марганцевым минералом (пирролюзитом или псиломеланом) и содержат мелкие и очень угловатые зерна кластического материала (обломки кварца, глауконит и др.).

Обращаясь к результатам термовесового анализа (рис. 15,а,б), попробуем установить количественное содержание манганита в этой пробе. Расчет по кривой потери веса дает 53,83% манганита в руде ($MnO - 21,73\%$, $MnO_2 - 26,60\%$, $H_2O - 5,50\%$). Оставшаяся часть марганцевых окислов представлена

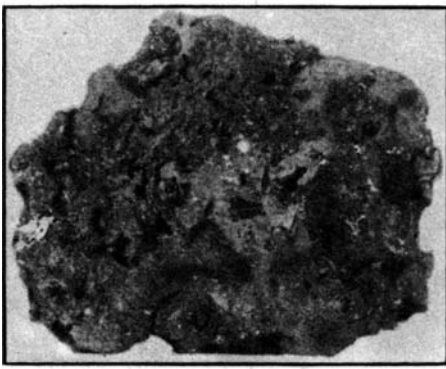


Рис. 16. Кусково-землистая руда, обр. 203 (2/3 нат. величины)

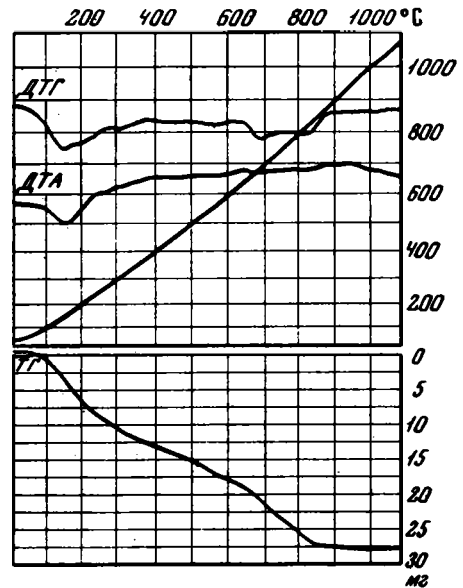


Рис. 17. Дериватограмма окисленной кусково-землистой руды, обр. 203

(в %): MnO - 0,67; MnO_2 - 29,30; H_2O - 1,86. По кривой нагревания можно судить о некоторой примеси пиролюзита, фиксируемой эндотермическим эффектом при $630^{\circ}C$. Количественно же учесть примесь пиролюзита к псиломелановому веществу при тонкодисперсных разновидностях этих минералов пока не представляется возможным.

На основе данных химического анализа также не представляется возможным разделить минералы псиломеланового типа и пиролюзит. Надо отметить весьма близость физико-химических свойств тонкодисперсных разновидностей пиролюзита и псиломеланов. На термической кривой это выражается в наличии общего для этих минералов эндотермического эффекта в интервале $700-800^{\circ}C$, соответствующего преобразованию марганцевых окислов до состава Mn_3O_4 . Для хорошо раскристаллизованных разновидностей пиролюзита результаты термовесового анализа (с учетом крупности частиц) позволяют количественно учитывать содержание этого минерала по потере веса образцом при температуре $640-680^{\circ}C$. Однако землистые руды Никопольского бассейна характеризуются наличием тонкодисперсных минералов, и учет пиролюзита в них затруднен.

5. Другой разновидностью кусково-землистой руды является обр. 203. Это рыхлая пористая вторичноокисленная руда. На рис. 16 видны места с более плотными неправильной формы жеодистыми образованиями и корочками.

Соотношения окислов марганца и воды, а также повышенное содержание K_2O (см. табл. 7), позволяют предполагать, что это высокоокисленная руда псиломеланового типа. Результаты термовесового анализа, приведенные на дериватограмме (рис. 17), свидетельствуют об отсутствии заметных примесей магнитита или пиролюзита. Кривая потери веса при температуре $820^{\circ}C$ принимает горизонтальное положение, убыль в весе при этой температуре прекращается, и расчеты показывают, что марганцевые окислы достигают состава Mn_3O_4 и образец полностью обезвоживается. Расчет сделан на основании данных химического анализа, потеря веса рассчитывалась на навеску 250 мг.

КОНКРЕЦИОННО-ЦЕМЕНТАЦИОННЫЕ РУДЫ

Группа конкреционно-цементационных руд принципиально отличается от рассмотренной. Эта группа руд - самая распространенная в месторождениях осадочно-диагенетического генезиса и представлена преимущественно первично-диагенетическими образованиями. По морфологическим признакам

руды этой группы подразделяются на оолитовые, пизолитовые и конкреционные.

1. Конкреционную руду пизолито-оолитового строения представляет обр.89 (Коминтерн-Марьевский участок - Восточная площадь, верхний рудный горизонт, рис. 18).

Рудные оолиты сцементированы рыхлым глинистым веществом, потемневшим с поверхности куска в результате окисления марганца. Химический анализ был сделан для средней пробы руды и для выделенных из нее марганцевых оолитов. На основе данных химического анализа можно судить о существенно манганитовом составе оолитов (см. табл. 7) со сравнительно незначительными следами окисления. Соотношения марганцевых окислов в руде заметно меняются вследствие значительного увеличения содержания окисленного компонента псиломеланового типа.

При изучении полированного шлифа в оолитах установлена ясно выраженная слоистость, в центре оолитов иногда отмечаются зерна кластического материала. Встречаются реликты манганитовых оолитов с сильно разведенными краями, сохранившиеся от замещения их кремнеземом. Манганит мелкоячеистой структуры, скрытокристаллический. Данные термического анализа (рис.19, а,б) позволяют убедиться в существенно манганитовом составе оолитов. Расчет по кривой потери веса дает 79,40% манганита ($MnO - 32,03\%$; $MnO_2 - 39,24\%$; $H_2O - 8,13\%$). Кроме того, имеется 12,98% MnO_2 , по-видимому, в форме вернадита с эмпирической формулой $MnO_2 \cdot 1,35 H_2O$.

Состав руды, по данным термовесового анализа (см.рис.19,в), следующий (в %): манганита 41,52 ($MnO - 16,75$; $MnO_2 - 20,52$; $H_2O - 4,25$), псиломелано-вернадитового минерала с повышенным содержанием бария - свыше 15 ($MnO - 0,20$; $MnO_2 - 13,92$; $BaO - 1,05$). Последний имеет эмпирическую формулу $0,175 MnO \cdot 0,044 BaO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$. Относительная обогащенность руды псиломеланом по сравнению с манганитовыми оолитами, выделенными из нее, и наличие бария, не фиксируемого в продуктах окисления манганита, представляют интерес для суждения о генезисе этого псиломелана.

2. Пизолитовая руда в плотном глинисто-карбонатном цементе представлена обр. 35 из шахты 22 Коминтерн-Марьевского участка (рис. 20). Это весьма богатая окисно-карбонатная руда, сцементированная карбонатом, содержащим 57,06% $MnCO_3$ и 16,11% $CaCO_3$ (см.табл.7). Пизолиты сложены слегка окисленным концентрически-скорлуповатым манганитом скрытокристаллической структуры.

Данные химического анализа пизолитов (см. табл. 7) свидетельствуют об их довольно чистом манганитовом составе. Это же подтверждается и результатами термовесового анализа. Расчет по кривой потери веса (рис. 21, а,б) дает 88,54% манганита ($MnO - 35,64\%$; $MnO_2 - 43,65\%$; $H_2O - 9,25\%$), с незначительной примесью окисленного минерала ($MnO - 0,16\%$; $MnO_2 - 2,55\%$). Вмещающая карбонатная порода имеет следы очень слабого окисления.

3. В Марьевском карьере того же участка в самой нижней части взят обр.3 более крупной конкреционной окисно-карбонатной руды (рис. 22). Размер конкреций колеблется от 5 до 20 мм, они также имеют концентрически-скорлуповатое строение и представлены манганитом. Цемент содержит видимые включения угловатых обломков кварца и полевого шпата.

Под микроскопом центральная часть оолитов представлена скрытокристаллическим манганитом, периферийная - очень мягкая и легко царапается стальной иглой. Отсутствие бурых рефлексов при этом свидетельствует о возможном присутствии тонкодисперсного пиролюзита. В шлифе видно много остатков органического вещества (спикулы губок, редиолярии и т.д.) как в цементе, так и в оолитах. Иногда кремнистое вещество спикул губки замещается, по-видимому, бариевым псиломеланом. По периферии оолитов наблюдается гидрогетит с оранжево-красным оттенком, который образуется по трещинам в карбонате цемента за счет окисления глауконита (пирита в глауконите). Там же у отдельных оолитов отмечены почковидные образования карбонатов, центральная часть их имеет скрытокристаллическое строение, окраины - более раскристаллизованы.

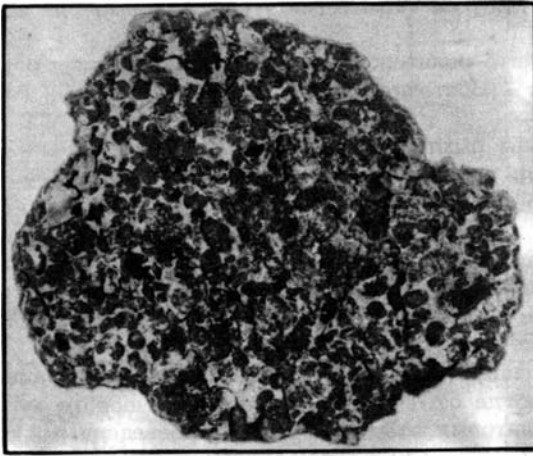


Рис. 18. Конкреционная пизолитово-оолитовая руда, обр. 89 (3/5 nat. величины)

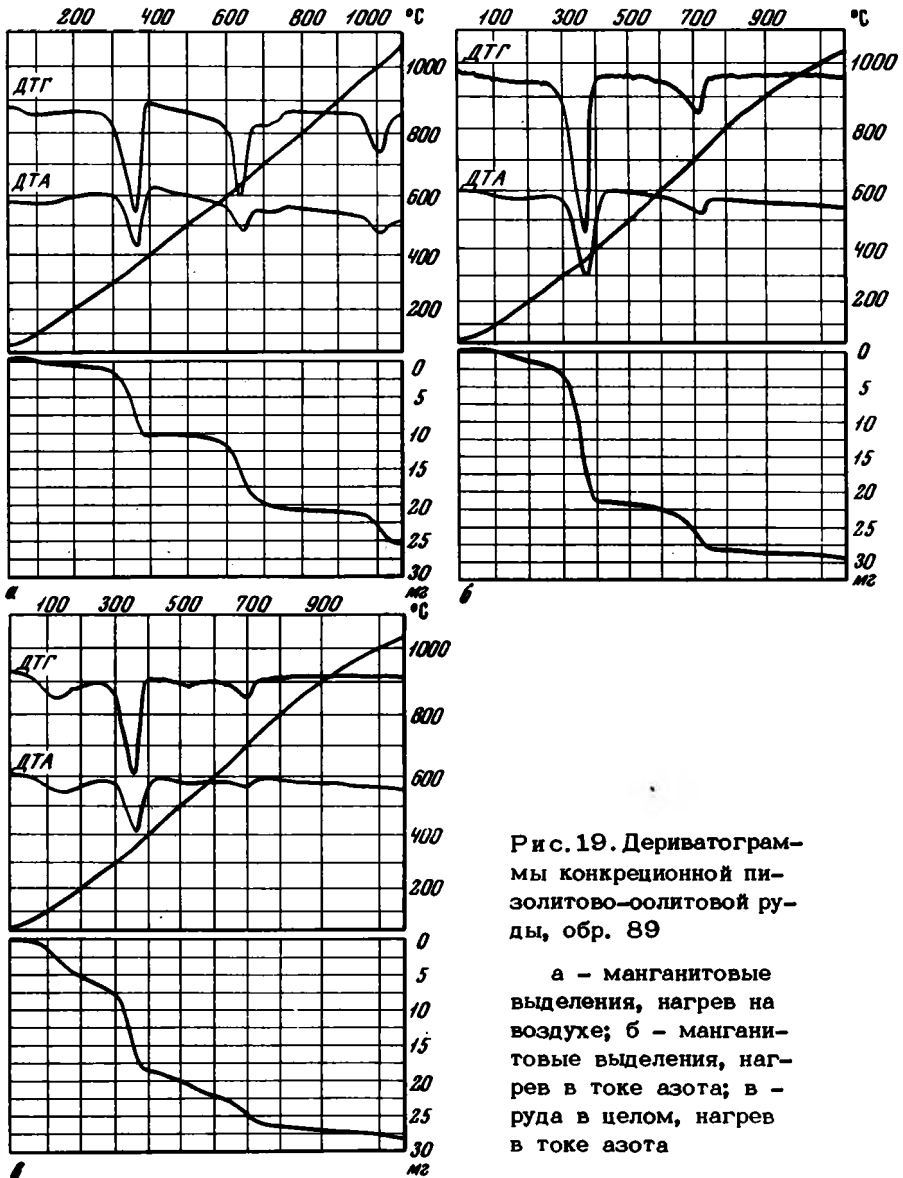


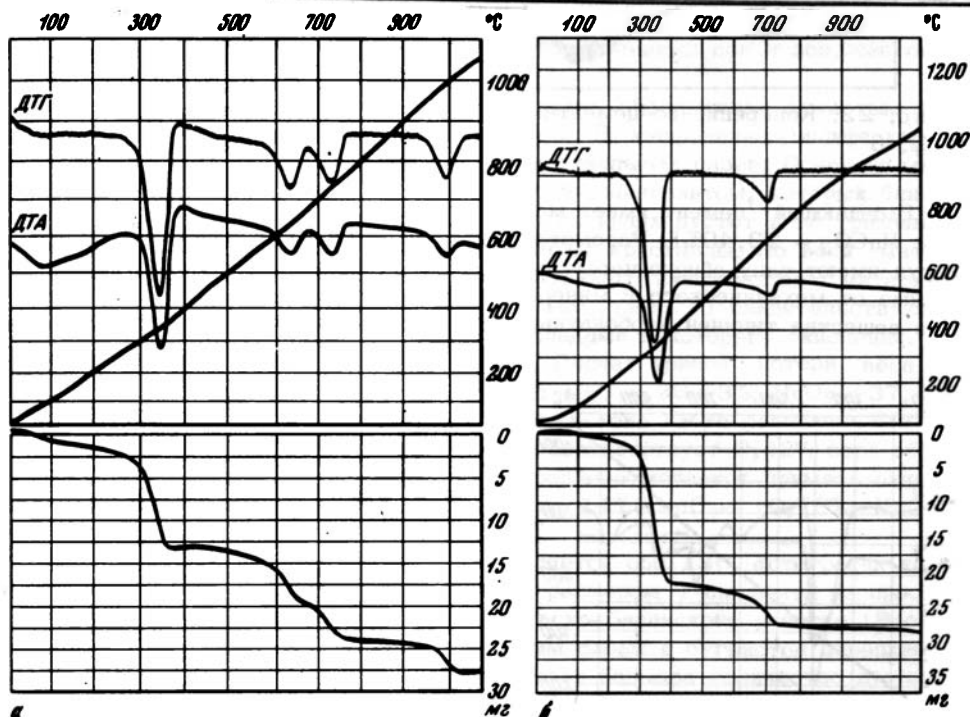
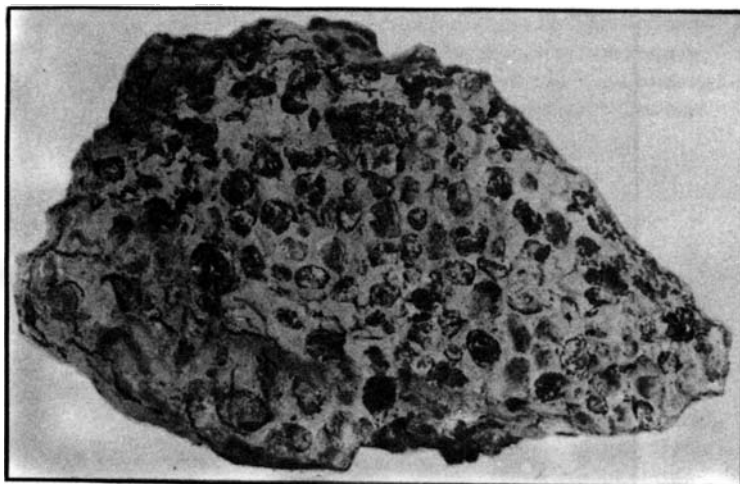
Рис. 19. Дериватограммы конкреционной пизолитово-оолитовой руды, обр. 89

а - манганитовые выделения, нагрев на воздухе; б - манганитовые выделения, нагрев в токе азота; в - руда в целом, нагрев в токе азота

Рис. 20. Конкре-
ционная пизолитовая
руда, обр. 35 (0,9
нат. величины)

Рис. 21. Девивато-
граммы окисных пи-
золитов из окисно-
карбонатной руды,
обр. 35

Нагревание: а -
на воздухе, б - в
токе азота



При изучении прозрачного шлифа установлено, что вся цементирующая масса состоит из карбоната, отмечаются отдельные сферолиты родохрозита. В цементе содержится много кластического материала - крупные зерна слабоокисленного кварца, полевого шпата и зерна глауконита, окисленного по трещинкам.

Результаты химического анализа для оолитов цементирующей массы приведены в табл. 7 и подтверждают данные, полученные при изучении шлифов.

Термическая кривая нагревания оолитов (рис. 23, а, б) имеет конфигурацию, типичную для существенно марганцевого состава марганцевых окислов, причем на ней отмечается эндотермический эффект при 810 °С, характерный для карбоната кальция, примесь которого фиксируется и данными химического анализа. Расчет кривой потери веса свидетельствует о наличии 68,37% марганеза ($MnO - 27,58\%$; $MnO_2 - 33,79\%$; $H_2O - 7,00\%$). Пирролюзит-псиломелановый компонент представлен 8,31% MnO_2 , значительно обводнен и обогащен

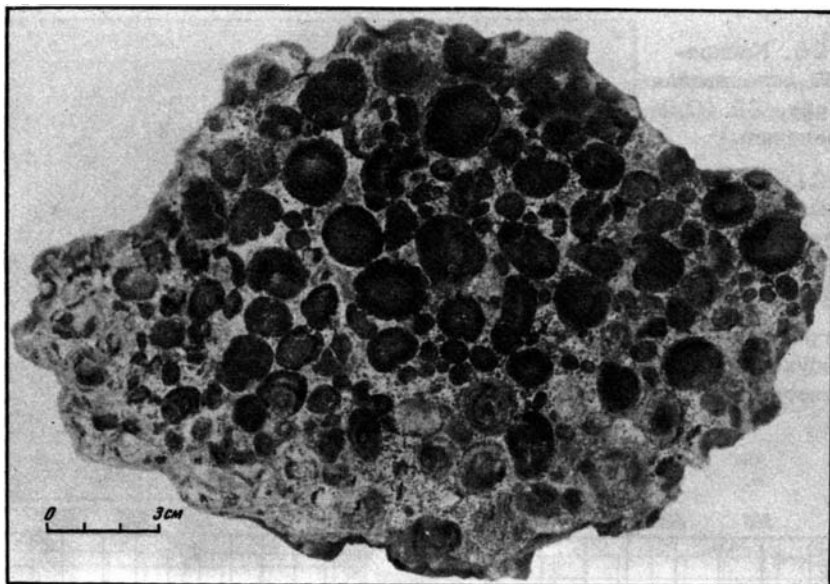


Рис. 22. Конкреционнo-цементационная окисно-карбонатная руда, обр. 3

барием. Вмещающий цемент имеет манганокальцитовый состав (CaCO_3 - 30,07%; MnCO_3 - 23,49%). Рассмотренные образцы конкреционнo-цементационных руд имеют одну общую черту: все выделения в них сложены манганитом, независимо от механического и минерального состава цемента. Для цементирующего вещества типичен карбонатный состав песчаных разновидностей (при-

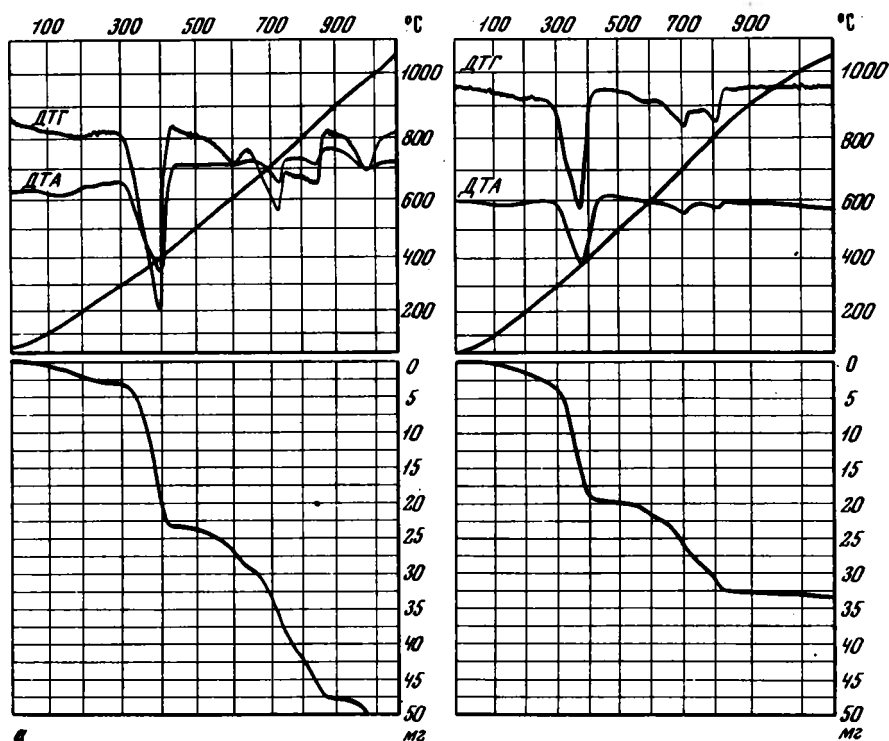


Рис. 23. Дериватограммы окисных конкреций из окисно-карбонатной руды, обр. 3
а - нагрев на воздухе (навеска 300 мг); б - нагрев в токе азота (навеска 200 мг)

чем в состав карбонатов входят различные количества марганцевых карбонатов) и бескарбонатный состав глинистого цемента. Более высокоокисленные компоненты в этих рудах имеют подчиненное развитие и представлены минералами псиломеланово-вернадитового состава. Наличие пиролюзита по данным термического анализа не установлено.

РУДНЫЕ ВЫДЕЛЕНИЯ

Более крупные конкреции и рудные стяжения других форм представлены описываемыми ниже образованиями. Обычно крупные конкреции имеют неправильную караваеподобную форму с бугристой поверхностью в отличие от более мелких шаровидных форм. При раскалывании таких конкреций наблюдается их скорлуповатое концентрически-зональное строение.

1. Конкреция обр. 147 взята из пласта конкреционно-землистой руды мощностью 75 см (Александровский карьер, Западная площадь). Она имеет бугристую поверхность (рис. 24), при раскалывании выявляется ее неоднородность и оолитоподобное сгустковое, а также концентрически-зональное строение, обусловленное чередованием плотных коричневатых зон и зон, состоящих из рыхлого вещества.

Вмещающая масса - глина розоватого цвета, обогащенная сажистым пиролюзитом, который придает ей черный оттенок. В полированном шлiffe хорошо выражено колломорфное строение периферии отдельных слоев. Основная масса конкреции представлена скрытокристаллическим манганитом, который ближе к простам приобретает ячеистое строение, а на краях пустот и по трещинкам превращается в хорошо выраженные игольчатые кристаллы. По всей массе манганита наблюдаются включения слабоокатанного кластического материала.

Данные химического анализа конкреции (см. табл. 7) свидетельствуют о ее существенно манганитовом составе со следами некоторого окисления. Термический анализ подтверждает этот вывод. Расчет кривой потери веса свидетельствует о наличии 75,66% манганита: $MnO - 30,53\%$; $MnO_2 - 37,40\%$; $H_2O - 7,73\%$ (навеска для дериватограммы в токе азота равнялась 600 мг, цена одного деления на шкале потери веса соответствует 0,42% веса образца, рис. 25, а, б). Помимо манганита в этом образце отмечается примесь окисленного минерала псиломеланового типа - около 14% ($MnO_2 - 10,79\%$; $MnO - 1,34\%$; $H_2O - 1,96\%$).

2. Примером более окисленной руды является обр. 136, фотография которого приведена на рис. 26. Эта конкреция размером 7 см взята из прослая конкреционно-землистой руды шахты Грушевско-Басанского участка (Восточная площадь). Сверху она покрыта сплошным слоем с бугристой поверхностью, образующим шаровидную корочку, внутри имеет большое количество пустот, размеры которых увеличиваются к центру. В землястых рудах часто встречаются обломки аналогичных корочек, беспорядочно разбросанных в рыхлой массе гидроокислов марганца. Сохранность поверхностного слоя конкреции обусловлена, по-видимому, процессами, имеющими место еще при кристаллизации вещества. При диагенетических преобразованиях первичного коллоидного осадка происходит его дегидратация и кристаллизация. Известно, что коллоидные образования несут электрический заряд, достигающий максимального значения на границе двух фаз. При формировании конкреций свободная энергия коллоидов переходит в энергию кристаллической решетки формирующихся минералов. Максимального развития этот процесс достигает в поверхностных слоях уже сформировавшихся конкреций. Очевидно, этим объясняется лучшая кристаллизация краевых зон конкреционных образований, в то время как внутренние зоны сложены скрытокристаллическими разновидностями минералов. Скорлуповатое строение более мелких конкреций объясняется, по-видимому, аналогичными причинами.

Итак, в описываемой конкреции процессы окисления в большей степени сказались на центральной ее части. Результаты химического анализа конкре-

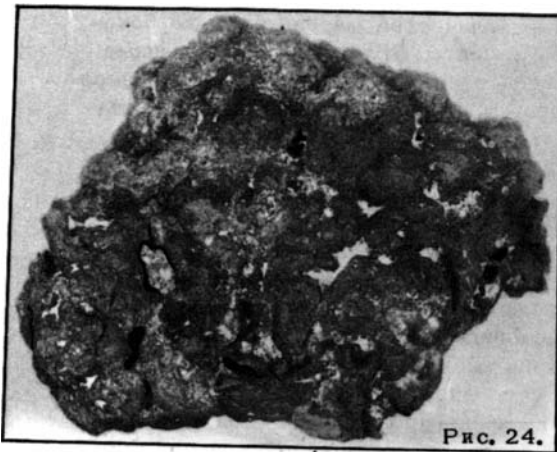


Рис. 24.

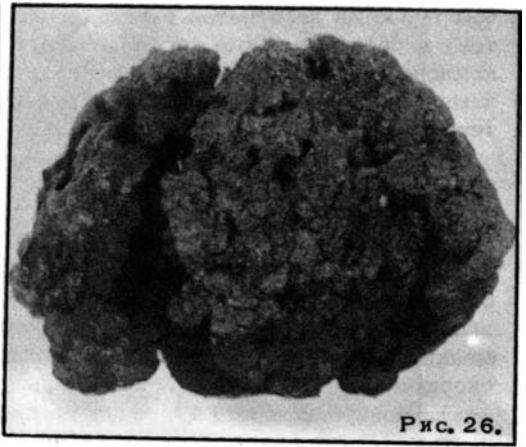


Рис. 26.

с. 24. Манганитовая конкреция, обр. 147 ($\frac{4}{5}$ нат. величины)

Рис. 26. Окисленная манганитовая конкреция, обр. 136 ($\frac{4}{5}$ нат. величины)

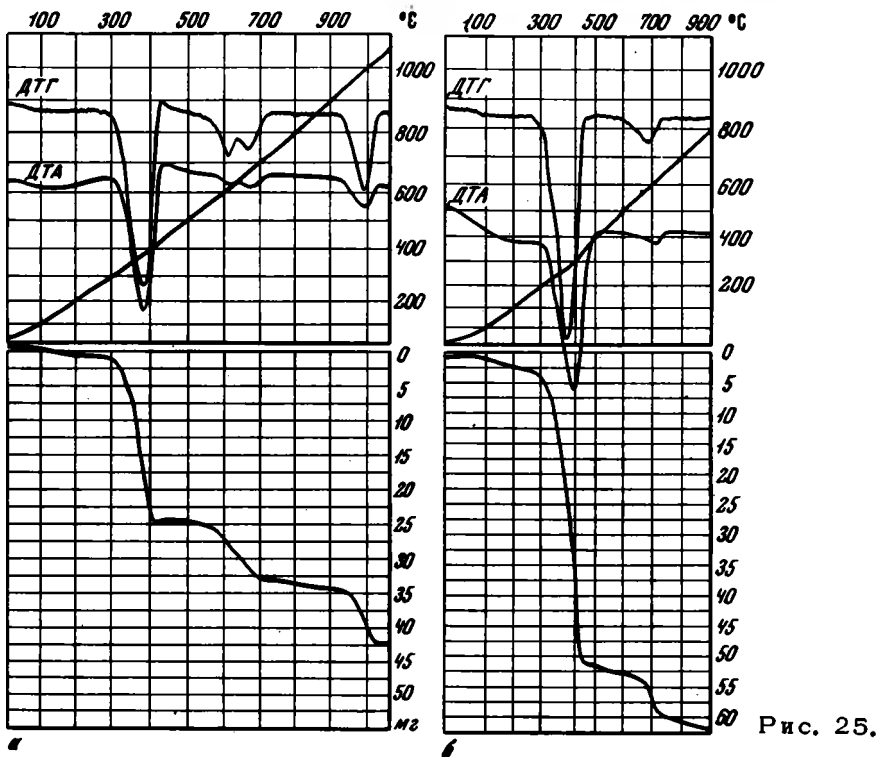


Рис. 25.

Рис. 25. Дериватограммы окисной конкреции из пласта конкреционно-землистой руды, обр. 147

Нагревание: а - на воздухе (навеска 300 мг), б - в токе азота (навеска 600 мг)

ции (см. табл. 7) позволяют предполагать, что окисление манганита шло здесь до стадии пиролюзита. Данные термического исследования (см. рис. 9, б) подтверждают этот вывод. Содержание манганита по расчету кривой потери веса составляет 60,99% (MnO - 24,60%; MnO_2 - 30,14%; H_2O - 6,25%). Наличие пиролюзита фиксируется и на термограмме в виде эндотермического эф-

фекта при 630°C , который сразу же переходит в следующий эндотермический эффект при 720°C . Отсюда можно судить о сложности количественного учета пиролюзита в смеси с манганитом только на основе термического метода исследования. На кривой потери веса восстановление пиролюзита при 630°C и преобразование $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ при 720°C сливаются в силу близости температур этих эффектов, и количественно рассчитать содержание каждого компонента невозможно. Если учесть, что скрытокристаллические разновидности пиролюзита также дают эффект при 720°C , то сложность этой задачи еще более усугубляется. В исследуемом образце минерографически устанавливается скрытокристаллическое состояние продуктов окисления манганита, что позволяет предполагать, что эффект на термограмме при 720°C отражает отчасти и преобразование пиролюзита. Таким образом, данные химического анализа также подтверждают, что окисленный компонент этой конкреции представлен преимущественно пиролюзитом.

3. Плотная пиролюзитовая конкреция размером 5 см представлена обр. 9 из карьера Скалеватого (Ингулецкая группа), фотография ее приведена на рис. 27. Это конкреция вторичного пиролюзита скорлуповатого строения с концентрически расположенными пустотами. Основная масса ее сложена скрытокристаллической разновидностью пиролюзита, которая ближе к периферии конкреции переходит в мелкокристаллическую, на краях пустот образуются хорошо сформированные крупные зерна идиоморфного пиролюзита. В шлифе отмечены обломки угловатых зерен кластического материала, в том числе редкие зерна глауконита.

Рис. 27. Плотная пиролюзитовая конкреция, обр. 9 (нат. величина)



Химический анализ свидетельствует о вероятности присутствия в данном образце чистого пиролюзита без примесей каких-либо окислов марганца с меньшей степенью окисления (см. табл. 7).

Дериватограмма этого образца была рассмотрена в предыдущем разделе работы как эталон тонкокристаллического пиролюзита (см. рис. 8). Расчеты кривой потери веса дают характерные для скрытокристаллической разновидности пиролюзита температурные превращения с образованием $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и достижением состава Mn_3O_4 для одной части пробы при 720°C , а для другой — при 980°C . Общая потеря веса при этих превращениях хорошо увязывается с данными химического анализа.

4. Образец 214 представляет собой манганитовый желвак в рыхлом песчаном цементе (рис. 28). При изучении полированного шлифа установлено, что основная масса его сложена мелкокристаллическим манганитом ячеистого строения. Ближе к стенкам внутренних пустот, расположенных в центральной части желвака по всей его площади, размер кристаллов манганита увеличивается и на краях образуются участки, сложенные крупными игольчатыми кристаллами. В массе манганита встречаются угловатые обломки кластического материала. Данные химического анализа (см. табл. 7) хорошо увязываются с результатами термовесового исследования (см. рис. 10). Дериватограмма образца была рассмотрена в предыдущем разделе работы как эталон мономинеральной манганитовой руды.

5. Натечные образования окислов марганца представлены обр. 176 (шахта 22 рудника им.Орджоникидзе, Западная площадь), рис. 29. Они имеют вид крупных жеод псиломелано-пирролюзитового состава, сцементированных плотной песчано-глинистой массой. В полированном шлифе виден скрытокристаллический пирролюзит, настолько тонкокристаллический, что кажется практически изотропным. Стенки пустот сложены почковидными образованиями гидроокислов марганца, а возможно и железа. Встречаются обломки кварца.

Химический анализ свидетельствует о высокой окисленности марганца в образце и преимущественном развитии в нем пирролюзита (см. табл. 7). Результаты термических исследований (рис. 30) согласуются с химическими данными. Кривая потери веса свидетельствует о наличии гидроокислов марганца существенно пирролюзитового состава с примесью минералов псиломеланового типа, обогащенных, по данным химического анализа, барием.

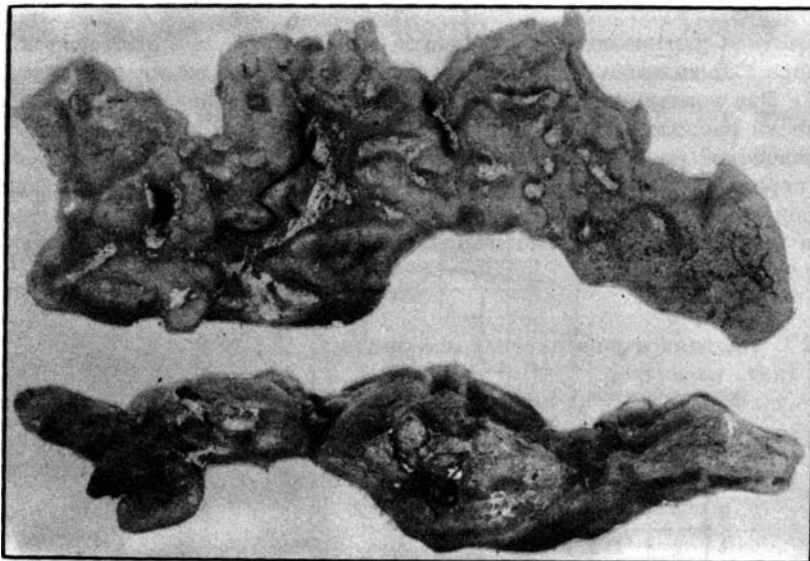


Рис. 28. Манганитовый желвак, обр. 214

а - вид сверху; б - вид сбоку ($\frac{1}{2}$ нат. величины)

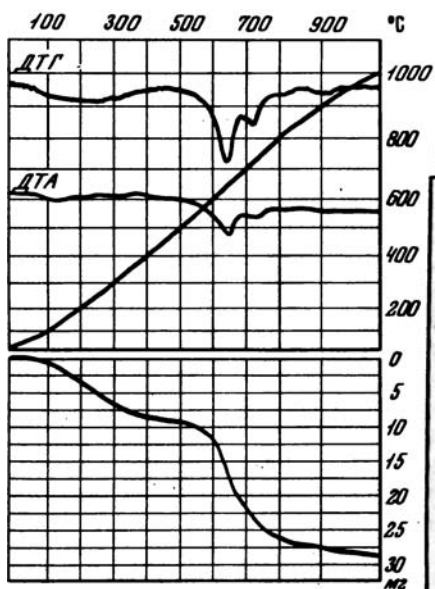
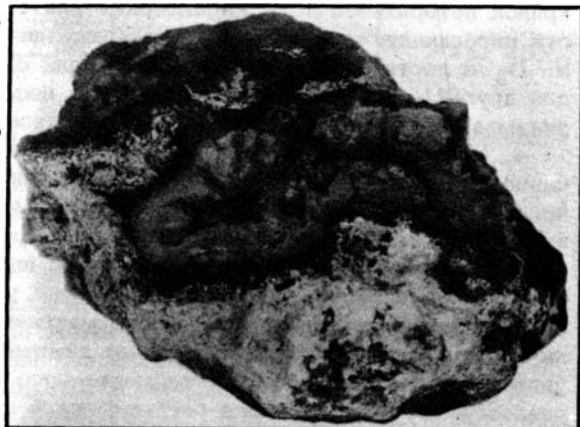


Рис. 29. Натечные образования гидроокислов марганца, обр. 176 ($\frac{1}{2}$ нат. величины)

Рис. 30. Дериватограмма натечных образований гидроокислов марганца, обр.176



6. На рис. 31 представлен обр. 118 плотного массивного манганита, взятого из шахты 29 Максимовского участка (Восточная площадь). Основная масса этого образца сложена тонкокристаллическим манганитом с ячейчатой структурой (иногда почти скрытокристаллическим). В полированном шлифе видно много пустот и трещинок, выполненных крупными игольчатыми и копьевидными кристаллами манганита. Концентры вокруг отдельных жеод обусловлены коллоидной или концентрически-слоистой структурой. Марганцевые густки по периферии обогащены кластическим материалом – кварцем. Обломки кварцевой породы угловатые, на некоторых зернах кварца имеются следы регенерации, что свидетельствует о поступлении кремнезема во время образования руд.

Данные химического состава (см. табл. 7) показывают наличие манганита в этой пробе. Кривая нагревания также типична для манганитовой руды. Расчет кривой потери веса (рис. 32, а, б) дает 91,20% манганита ($MnO - 36,80\%$; $MnO_2 - 45,00\%$; $H_2O - 9,4\%$), имеется лишь 1,46% избытка MnO_2 , не связанного

Рис. 31 Плотная манганитовая руда с ячейчатой структурой, обр. 118 (1,3 нат. величины)

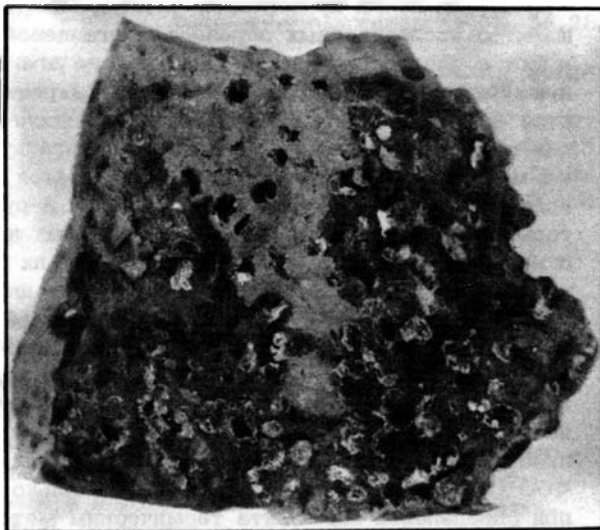
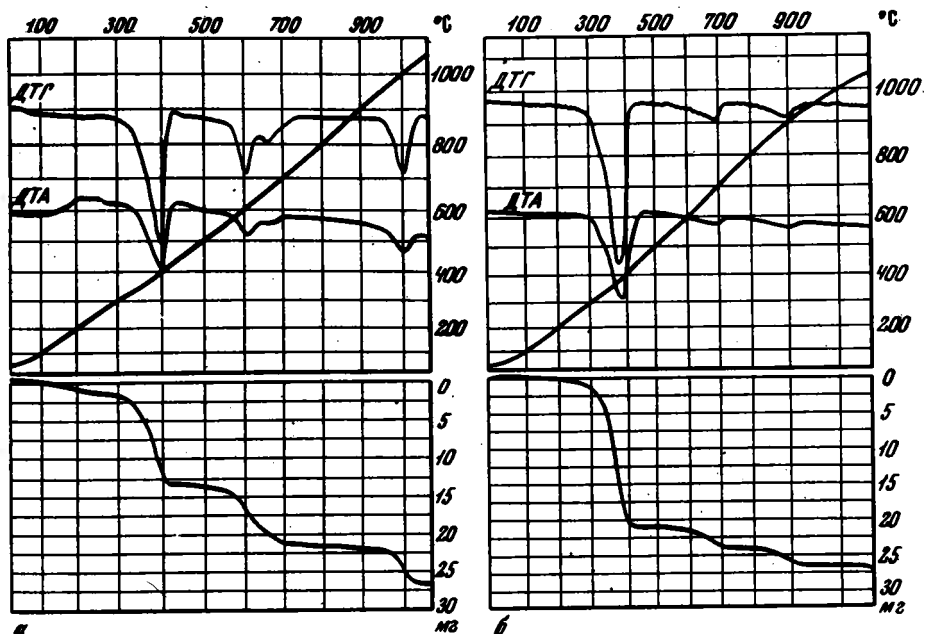


Рис. 32. Дерииватограммы плотной манганитовой руды, обр. 118

Нагревание: а - на воздухе, б - в токе азота

Рис. 31.



в манганите, что указывает на весьма незначительные признаки окисления этой плотной манганитовой руды.

На термограмме после манганитового эндотермического эффекта отмечаются еще два - при 700 и 900°C. Первый эффект связан с преобразованием $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ в Mn_3O_4 . При этом $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ образуется при обезвоживании тонко- и скрытокристаллической части образца. Более раскристаллизованная часть, сложенная крупными игольчатыми и копьевидными кристаллами, после обезвоживания переходит в $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$, температура дальнейшего преобразования которой лежит в области 900°C. Такой ход термических преобразований подтверждается расчетом кривой потери веса, хорошо согласующимся с результатами химических определений.

* * *

Подводя итоги проведенной работы, можно отметить, что подавляющее большинство исследованных образцов марганцевой руды Никопольского бассейна имеет в составе манганит. Присутствие его отмечено в землистых рудах, он преобладает во всех разновидностях конкреционно-цементационных руд и является основным минералом большинства исследованных рудных выделений. До сих пор количественное определение манганита в смеси с другими марганцевыми минералами затруднено и ограничивается лишь приближенным представлением о соотношениях отдельных окислов в руде главным образом на основании термических кривых нагревания, сделанных на воздухе. При этом для суждения о наличии отдельных минералов в руде и их соотношениях используются площади эндотермических эффектов, типичных для этих минералов. Причина несостоятельности такого способа количественной оценки минеральных компонентов лежит в недоучете специфики термических преобразований манганита при нагревании в условиях доступа кислорода, когда манганитовый эффект обезвоживания гасится эффектом окисления. Иная картина наблюдается при проведении исследования в вакууме или токе азота, т.е. в условиях, когда исключается процесс окисления манганита при обезвоживании в интервале температур 300-400°C. Для представления о том, насколько значительной может быть ошибка при определении манганита термическим методом при нагревании на воздухе, составлена табл. 8, в которой составлены расчеты по кривым потери веса на дериватограммах, снятых при нагревании на воздухе и в токе азота.

Сопоставление дериватограмм обр. 136, 229 и 19 позволяет убедиться в том, что не только количественная характеристика, но и качественный состав руды по расчету дериватограмм, снятых на воздухе, могут искажаться. Судя по этим дериватограммам, можно думать о наличии в перечисленных образцах существенно пиролюзитовой руды с некоторой примесью манганита, в то время как кривые нагревания этих же образцов в токе азота свидетельствуют о существенно манганитовом их составе и подчиненном значении примеси пиролюзита или вернадита. Интересно отметить также, что в подавляющем большинстве случаев термическое определение манганита в токе азота дает результаты, близкие с расчетом по данным химического анализа. Последний же верен только при допущении, что весь Mn^{2+} связан в манганите. Это дает основание полагать, что основной примесью к манганиту является минерал со степенью окисленности в нем марганца, равной 2, т.е. типа высокодисперсного пиролюзита или вернадита. Это подтверждается наличием в ряде случаев сдвоенных эффектов на термограммах при температурах 640 и 720°C.

На основе проведенных экспериментов можно предполагать, что практикующаяся в настоящее время оценка минерального состава марганцевых руд по данным термического анализа, проводимого на воздухе, приводит к недооценке содержаний манганита в рудах за счет соответствующей переоценки содержаний минералов пиролюзит-псиломеланового состава. Выделение минералов

Таблица 8

Сопоставление расчета дериватограмм манганита, сделанных в токе азота и на воздухе (в %)

Номер образца	Характеристика руды	Условный расчет по данным химического анализа		Термохимическое определение манганита по дериватограммам					
				в токе азота			на воздухе		
		манганит	остатки MnO ₂	манганит	MnO	MnO ₂	манганит	MnO	MnO ₂
229	Глинисто-землистая	63,68	19,87	63,60	Нет	19,92	30,55	13,36	36,24
213	Песчано-землистая	34,26	19,85	22,03	4,95	25,87	Расчет невозможен		
19	Кусково-землистая	55,33	28,60	53,83	0,67	29,30	7,32	19,33	52,28
89	Пизолитово-оолитовая	79,69	10,00	79,40	0,12	10,14	42,75	14,90	28,25
35	Пизолитовая	88,76	2,35	88,54	0,16	2,55	51,16	15,12	20,97
3	Конкреционная	68,10	8,45	68,37	0,11	8,31	51,10	3,03	13,40
147	Конкреция	79,29	9,00	75,66	1,45	10,79	64,08	5,98	16,34
136	Окисленная конкреция	61,06	30,96	60,99	0,03	32,00	16,00	18,23	53,29
214	Манганитовый желвак	87,49	3,30	86,86	0,33	3,70	66,19	8,70	13,96
118	Плотный манганит	91,22	1,56	91,20	Нет	1,64	51,24	16,12	21,31

указанного состава в одну группу вызвано удобствами интерпретации данных термохимического анализа, по результатам которого общий минеральный состав никопольских марганцевых руд количественно можно разбить на две части: манганит и суммарное содержание пиролюзита и псиломелана. Количественно разделить два последних минерала в никопольских рудах весьма затруднительно в силу их тонкодисперсного состояния и, возможно, наличия переходных разностей между ними. Однако известный прогресс для их суммарной характеристики достигнут благодаря возможности определения связанного Mn^{2+} в присутствии манганита. До сих пор такая возможность отсутствовала.

Можно думать, что применение термохимического метода для исследования минерального состава руд Никопольского бассейна внесет некоторые поправки в их классификацию в сторону увеличения удельного веса манганита за счет соответствующего снижения удельного веса минералов пиролюзит-псиломеланового состава.

Следует учесть при этом, что наибольшую ценность для химической промышленности представляют пиролюзитовые руды. В отечественной промышленности используется преимущественно пиролюзитовая руда Чиатурского бассейна с содержанием MnO_2 свыше 80%. Концентраты же сорта "пиролюзит" из руд Никопольского бассейна, согласно данным В.И. Грязнова ("Никопольский...", 1964), представляют собой существенно манганитовые руды, что вполне увязывается со сделанными здесь выводами о широком распространении манганита в этом месторождении. Очевидно, свойства таких концентратов не могут удовлетворять требованиям химической промышленности.

Специфика термических превращений манганита наводит на мысль о возможности сравнительно простого способа получения из него пиролюзитового концентрата. Манганит при нагревании на воздухе в интервале температур 300-400 °С обезвоживается и окисляется до β - MnO_2 , идентичной пиролюзиту. Как уже указывалось, марганцевые окислы при длительном нагревании при определенной температуре могут испытывать преобразования, типичные для более

высоких температур, регистрируемых по кривым непрерывного нагревания. Поэтому оптимальная температура нагрева манганита для преобразования его в пиролюзит в промышленном масштабе, по всей вероятности, будет значительно ниже указанной. Более того, при этом снижается риск восстановления дисперсных окислов марганца, характерных для псиломеланово-вернадитовых руд Никопольского бассейна. Технологическое испытание этой рекомендации позволит выявить возможности ее в промышленном масштабе. Можно предполагать, что указанные температуры могут быть значительно снижены за счет увеличения времени выдерживания руды при термической обработке и применения кислородного дутья.

Термическая обработка никопольских руд будет полезной и для рудных компонентов иного минерального состава, в частности для карбонатных. При нагревании они будут преобразовываться в окисные разновидности, что улучшит качество руды в целом. В сочетании с известными методами обогащения марганцевых руд применение термической обработки, на наш взгляд, представляет определенный интерес.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ ТИХОГО ОКЕАНА

МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦА В КОНКРЕЦИЯХ

В настоящее время установлено, что рудные концентрации железа, марганца и ряда малых элементов, формирующиеся на океаническом дне, распространены повсеместно в пелагических районах океана и представляют большой промышленный интерес. Значительное внимание уделяется и научным исследованиям, связанным с изучением минерального состава современных глубоководных железо-марганцевых образований, формирующихся в виде конкреций, корок и глыб. Однако многие вопросы в этой области еще не разрешены. Это связано с трудностями исследования очень слабо раскристаллизованных, чаще рентгеноаморфных, смесей минералов, находящихся в тесном сростании один с другим. Даже тщательное выделение с помощью минераграфических методов существенно железистых или марганцевистых прослоев не дает возможности получить мономинеральную пробу. Как правило, отобранный материал всегда содержит довольно значительные примеси. Это требует специфического подхода к исследованию этих образований. Особое значение приобретают химические методы селективного растворения отдельных компонентов конкреций, проводимые под контролем рентгенографии. Данные химического анализа дают общее представление о составе конкреций. Изученность марганцевых минералов в конкрециях в настоящее время такова, что ставить вопрос о их фазовом определении преждевременно. Нет еще и методов надежного разделения железистых и марганцевых минералов в конкрециях. Механическое разделение этих компонентов пока не осуществимо, более того, остается открытым вопрос о связи железа и марганца в конкрециях – находится ли некоторая часть этих окислов в химически связанном состоянии или только в тесном сростании. Таким образом, для постановки работы по фазовому исследованию минералов конкреций требуется предварительное уточнение ряда основных вопросов их минерального состава.

Рассмотренные выше методы исследования минерального состава марганцевых руд древних месторождений не могут дать исчерпывающих результатов для слабораскристаллизованных современных образований. Изучение минерального состава марганцевого компонента конкреций ограничивается в настоящее время выделением из общей рентгеноаморфной массы отдельных микроагрегатов слабораскристаллизованных марганцевых минералов и идентификации их с помощью рентгенографии. Незначительные примеси таких минералов к аморфным устанавливаются при длительной рентгеновской экспозиции проб. Такой прием был применен В. Бузером и А. Грюттером (Büser, Grütter, 1956), которые впервые выделили в составе конкреций три разновидности раскристаллизованных марганцевых минералов: δ - MnO_2 , 7Å-манганит и 10Å-манганит. Наименования двух последних минералов отражают физико-химическую природу их в представлении указанных авторов. Они предполагали, что эти минералы имеют смешаннослойное строение, где упорядоченные слои MnO_2 находятся на расстоянии в 7 или 10Å и чередуются с неупорядоченными слоями, содержащими Fe^{3+} , Mn^{2+} , гидроксил и другие элементы. Элементы в неупорядоченных слоях способны к взаимному замещению.

Такое представление о строении марганцевых минералов в конкрециях принято сейчас большинством исследователей, так как позволяет объяснить в общих чертах особенности химического состава конкреций и взаимосвязь отдельных элементов в них. Однако оно не может быть безоговорочно принято потому, что δ - MnO_2 и тесно связанный с ней по кристаллической структуре 7\AA -манганит могут быть получены в синтетической форме MnO_2 без элементов, входящих в неупорядоченные слои. Это свидетельствует, что кристаллическая структура указанных минералов обусловлена определенной модификацией двуокиси марганца, и концентрирование других элементов связано с сорбционными процессами, не связывающимися на кристаллической структуре сорбента.

Особого внимания заслуживает вопрос о целесообразности выделения δ - MnO_2 и 7\AA -манганита в качестве самостоятельных минералов. Разница между этими минералами сводится к появлению у 7\AA -манганита дополнительных рентгенографических рефлексов при 3,60 и 7,12 \AA , в отличие от δ - MnO_2 , характеризующейся наличием только двух рефлексов при 1,40 и 2,40 \AA , имеющих также и на рентгенограммах 7\AA -манганита.

Однако, как показали исследования Х. Макмурди и Е. Головато (McMurdie, 1944; McMurdie, Golovato, 1948), это разные стадии раскристаллизации одной модификации MnO_2 . Поскольку эти исследователи впервые выделили и описали модификацию δ - MnO_2 , указав возможность появления дополнительных рентгенографических рефлексов (при 3,60 и 7,12 \AA), вызывает сомнение правомочность разделения ее на два самостоятельных минерала в железо-марганцевых конкрециях. Независимо от указанных исследователей эта модификация была получена и описана Ю.Д. Кондрашовым и А.И. Заславским (1951) с теми же рентгенографическими характеристиками, и названа "полуаморфной MnO_2 ". Несколько позже Ю.Д. Кондрашов (1957) отмечал, что ввиду неопределенности структуры полуаморфной MnO_2 нет оснований считать этот продукт даже самостоятельной модификацией двуокиси марганца. Все это свидетельствует о нецелесообразности разделения этого вещества на два вида. Такой же точки зрения придерживаются О. Брикер (Bricker, 1965), Р. Маккензи (McKenzie, 1971) и др.

Однако в литературе, посвященной минералогии железо-марганцевых конкреций, ряд исследователей (Price, Calvert, 1970; Glasby, 1972 и др.) без достаточных оснований выделяют на базе этой модификации двуокиси марганца два самостоятельных минерала - δ - MnO_2 и бернессит (7\AA -манганит). Целесообразно внести некоторую ясность в этот вопрос, остановившись на нем несколько подробнее.

Минерал бернессит был впервые описан Л. Джонсом и А. Милл (Jones, Milne, 1956) в рудных залежах Шотландии в качестве структурного аналога δ - MnO_2 , встречающегося в древних месторождениях. Химическая формула бернессита, выведенная этими авторами, имеет приближенный характер - $(Na_{0,7} \cdot Ca_{0,3}) \cdot Mn_7O_{14} \cdot 2,8H_2O$, так как исследованная проба согласно приводимым в статье данным имела свыше 30% примесей. То обстоятельство, что структурным аналогом бернессита может быть синтетическая δ - MnO_2 , свидетельствует о сомнительности введения в формулу минерала натрия и кальция.

Таким образом, авторы, исследовавшие этот минерал, достаточно четко обосновали тот факт, что бернессит является природным аналогом δ - MnO_2 .

Для второго вида раскристаллизованных марганцевых минералов в конкрециях 10 \AA - манганита наиболее характерными рефлексами на рентгенограммах служат линии 9,6, 4,77 и 2,40 \AA . Идентификация же его производится главным образом на основании первого рефлекса, так как все остальные могут иметь место и на рентгенограммах других окисных минералов марганца. Структурным аналогом 10 \AA -манганита является тодорокит, минерал впервые описанный в марганцевых месторождениях Японии (Josiura, 1934), позже - на Кубе (Levinson, 1960). Структура этого минерала, по В. Буэру и А. Грютеру, рассматривается как смешаннослойная, сходная с описанной выше структурой бернессита (δ - MnO_2). Химические формулы тодорокита, приводимые в литературе, разнятся между собой: тодорокит по К. Фронделю (Frondel,

Marvin, Ito, 1960) представлен соединением $(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{K}, \text{Na})_2 \cdot \text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; по И. Страчеку (Stražec a.o., 1960) — $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Mn}^{2+}) \cdot (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; по А. Левинсону (Levinson, 1960) — $(\text{Mn}^{2+}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Mo}, \text{Ca}, \text{C}) \times (\text{Mn}^{4+}, \text{Fe}, \text{Al})_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т.д. Вариации в формулах тодорокита связаны с отсутствием стехиометрических соотношений в его составе и трудностью отделения в нем механических примесей. В работе Е.А. Соколовой и др. (1971) указывается, что даже внешне однородные сферолитовые агрегаты кубинского тодорокита имеют механические примеси. В то же время весьма трудно отличить механическую примесь от связанных в минерале катионов, так как известно, что возможности для связывания некоторых катионов у тодорокита весьма велики. Опыты Р. Маккензи (McKenzie, 1971) показали, что можно получить препараты синтетического тодорокита, содержащие до 25% сорбированных ионов меди, кобальта или никеля в сочетании с Mn^{2+} .

Приведенные данные свидетельствуют о весьма широком диапазоне химического состава тодорокита и невозможности использования данных химического анализа для идентификации этого минерала. Поэтому в настоящее время основой для идентификации тодорокита в железо-марганцевых конкрециях являются только данные рентгенографии. При этом не всегда просто получить рентгенографические рефлексы этого минерала, так как даже у сравнительно чистых от примесей образцов наблюдаются ощутимые колебания в интенсивности и относительном положении отдельных рефлексов, выходящие порой за пределы ошибок измерения (Соколова и др., 1971). Для получения рентгенографических рефлексов средних проб рудных корок конкреций приходится увеличивать время экспозиции до 10–12 час, что говорит о несовершенстве кристаллической структуры тодорокита.

Как видно, характеристика этого минерала относительно сложна и вследствие этого затруднительна расшифровка его природы. В. Бузер (Büser, 1959) предположил, что тодорокит представляет собой наименее окисленный марганцевый минерал в ряду $\delta\text{-MnO}_2 \rightarrow 7\text{Å}$ манганит $\rightarrow 10\text{Å}$ манганит (тодорокит). Последующие исследователи (Bricker, 1965; Barness, 1967a,b; Meylan, Goodell, 1967a,b; Cronan, Tooms, 1969; Glasby, 1972; и др.) пытались связать минералогию марганца в конкрециях с местонахождением их в океане. При этом были получены весьма противоречивые данные, свидетельствующие о вероятности нахождения тодорокита и бернессита не только в самых разных точках океана и на разных глубинах, но и о возможности одновременно присутствия их в одной конкреции.

Анализ литературных сведений о тодороките показывает, что в настоящее время мы имеем весьма приблизительное представление о составе и свойствах этого минерала. Поэтому в данной работе сделана попытка несколько пополнить эти сведения. Поскольку выделить достаточное для эксперимента количество тодорокита из железо-марганцевых конкреций невозможно, были исследованы образцы из древних месторождений. Толчком к постановке эксперимента послужили опыты с обработкой окисных марганцевых минералов разбавленными кислотами, подробно разобранные в главе III. При рассмотрении особенностей химизма обр. 71 псиломелана из Никопольского бассейна была описана модификация гидратированной двуокиси марганца, образовавшаяся в результате обработки образца разбавленной азотной кислотой до полного удаления связанного в псиломелане Mn^{2+} (табл. 9). Полученный нерастворимый остаток характеризовался рентгенограммой, идентичной с таковой для тодорокита (табл. 10). Химический состав его также изменился — степень окисленности марганца практически достигла двух, т.е. стала соответствовать двуокиси; растворилась значительная часть железа, кальция, магния, бария, натрия и калия. В этом опыте не удалось достигнуть полного освобождения двуокиси марганца от связанных катионов, однако общая тенденция к этому безусловно может быть отмечена. В целом проведенный эксперимент указывает на вероятность получения чистой двуокиси марганца со структурой тодорокита.

Чтобы окончательно убедиться в этом, был поставлен аналогичный опыт на образце кубинского тодорокита из коллекции Е.А. Соколовой. Химический состав этого образца приведен в табл. 9 и свидетельствует о значительном содержании связанного Mn^{2+} и наличии ряда других катионов. Этот образец был обработан до полного удаления из него Mn^{2+} и по возможности других связанных катионов. Данные табл. 9 показывают, что в раствор переходят практически все связанные в тодороките катионы. Можно указать, что полнота извлечения в первую очередь достигается для Mn^{2+} , следы других катионов извлекаются труднее, для этого требуется неоднократная обработка пробы по методу декантации. Тем не менее исследование химического состава нерастворимого остатка показывает, что он сложен на 84,36% MnO_2 и на 13,67% H_2O , т.е. представляет собой гидратированную двуокись марганца. Особенно интересны рентгенографические исследования остатка (см. табл. 10). Оказывается, что извлечение связанных катионов, составляющих в общей сложности свыше 15% всего образца, не приводит к изменениям кристаллической структуры его. Это свидетельствует, что структура тодорокита обусловлена определенной модификацией двуокиси марганца, а связанные катионы не входят в кристаллическую решетку минерала. В противном случае извлечение связанных катионов приводило бы к разрушению

Таблица 9

Химический состав образцов тодорокита и псиломелана

Компонент	Псиломелан, Никополь		Тодорокит, Куба	
	1	2	1	2
SiO_2	0,31	Не опр.	0,86	Не опр.
TiO_2	Нет	Нет	Нет	Нет
Al_2O_3	"	"	1,43	0,86
Fe_2O_3	2,21	1,96	1,19	1,00
CaO	2,71	1,98	4,88	4,62
MgO	1,50	0,96	1,06	0,86
BaO	3,40	2,04	0,83	0,60
Na_2O	0,91	0,91	1,28	1,11
K_2O	0,89	0,77	0,47	0,30
H_2O^+	8,41	-	7,39	-
H_2O^-	3,23	-	1,44	-
CO_2	0,18	-	3,22	-
C	0,07	-	Нет	-
P_2O_5	0,01	-	Не опр.	-
MnO	6,78	6,64	8,12	7,96
MnO_2	69,24	-	67,15	-
Сумма	99,85		99,32	

Примечание. 1 - исходный образец; 2 - растворилось в 1%-ной азотной кислоте.

Таблица 10

Рентгенограммы образцов тодорокита и псиломелана

Тодорокит, Куба		Тодорокит, после обработки азотной кислотой		Псиломелан, Никополь		Псиломелан, после обработки азотной кислотой		Тодорокит, Куба, по Frondel, Marvin, Ito, 1960	
I	D	I	D	I	D	I	D	I	D
10	9,58	10	9,60			10	9,50	10	9,58
						2	6,80	0,5	7,18
8	4,85	6	4,87	7	4,85	6	4,76	8	4,80
4	4,30							1	4,45
								0,5	3,40
4	3,05	1	3,10			1	3,19	1	3,20
				9	2,40	8	2,39	3	2,46
								5	2,40
4	2,34	4	2,36					4	2,34
2	2,20	2	2,23	2	2,20	2	2,19	2	2,23
1	2,11	0,5	2,13					0,5	2,13
2	1,99			1	1,99	1	1,96	2	1,98
1	1,91	1	1,92					0,5	1,92
1	1,75			0,5	1,80			1	1,74
0,5	1,53	1	1,55	0,5	1,68	1	1,56	1	1,53
2	1,42	2	1,42					2	1,42
0,5	1,38	1	1,39	10	1,42			1	1,39

исходной кристаллической структуры, как это имело место при обработке разбавленной кислотой псиломелана. Можно было бы предположить, что при обработке были извлечены не связанные с тодорокитом катионы, а компоненты механических примесей. Однако, если такое предположение имеет некоторые основания для таких элементов, как алюминий, железо и др., то оно неприемлемо для Mn^{2+} . Этот катион может существовать только в связанном с MnO_2 состоянии, в свободном виде он моментально окислился бы до MnO_2 .

Результаты этого опыта, очевидно, дают основание полагать, что связанные в тодороките катионы находятся в сорбированном состоянии и модификация двуокиси марганца, обуславливающая кристаллическую структуру этого минерала, обладает высокими сорбционными свойствами.

Подводя итоги анализа литературных сведений и постановки собственного эксперимента, можно отметить, что оба окристаллизованных марганцевых минерала конкреций различны по структуре, являются активными сорбентами и имеют простую формулу $MnO_2 \cdot nH_2O$. Приписывание им сложнейших и разного типа химических формул с большим количеством разнообразнейших катионов, как указано в справочнике "Минералы" (1967), необосновано. Структура бернессита обусловлена $\delta-MnO_2$, а тодорокита - $10\text{Å } MnO_2$.

В связи с полученными выводами представляет особый интерес рассмотрение сорбционной активности двуокиси марганца и некоторых законов адсорбции, имеющих значение для формирования марганцевого компонента железо-марганцевых конкреций.

Следует подчеркнуть, что окристаллизованные марганцевые минералы конкреций встречаются в виде точечных выделений в основной рентгеноаморфной массе рудного вещества. Наши сведения об основной рудной массе конкреций менее полны и особый интерес представляет уточнение взаимосвязи рентгеноаморфных гидроокислов железа и марганца.

РОЛЬ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА В ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ КОНКРЕЦИЙ

Адсорбционные и окислительные свойства активной двуокиси марганца хорошо известны и широко используются в промышленности, в частности для очистки природных вод. Несколько иначе интерпретируются свойства двуокиси марганца в литературе химико-минералогической. Тот факт, что раскристаллизованные минералы марганца в железо-марганцевых конкрециях отнесены в химическом отношении к манганитам, характеризует их как соли марганцеватистой кислоты. Под последней подразумевается гипотетическое соединение, имеющее формулу H_2MnO_3 , или $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В последнем варианте формула соответствует гидратированной двуокиси марганца. Теоретически считается, что при замещении водорода в этой кислоте другими катионами образуются соли, называемые манганитами. Так, при замещении водорода марганцем (Mn^{2+}) образуется манганит марганца. В идеальном случае формула манганита марганца — $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$, но такого соединения в природных условиях не существует, а распространены соединения с неопределенным количеством связанного Mn^{2+} , к которым и относятся бернессит и тодорокит. Однако, если бы эти минералы были действительно солеобразными соединениями, то извлечение из них катионной части при обработке разбавленными кислотами приводило к изменению их кристаллической структуры — соль превращалась бы в кислоту. Как показали опыты, этого не происходит. Следовательно, рассматривать тодорокит и бернессит в качестве солей марганцеватистой кислоты нельзя. Более обосновано представление о двуокиси марганца как активном сорбенте (Жаброва, Егоров, 1961). Кислотные же свойства двуокиси марганца, являющейся в химическом отношении амфотерным окислом, весьма слабы и проявляются наряду с основными свойствами в зависимости от условий среды. Коллоидно-химическая концепция строения двуокиси более полно отражает ее свойства. Потенциал-определяющими ионами на ее поверхности являются ионы OH^- и H^+ (Morgan, Stumm, 1964). В пределах pH природных морских вод коллоидные частицы заряжены отрицательно, с возрастанием pH увеличивается отрицательный заряд частиц, и поглощение катионов, в том числе Mn^{2+} , возрастает. Важное значение для понимания механизма накопления редких элементов в конкрециях имеют процессы соосаждения элементов с коллоидальными частицами. Сушность этого процесса, как указывает Н.И. Разенкова (1971), заключается в самопроизвольном захвате одного вещества (микрокомпонента) другим (макрокомпонентом) на границе соприкосновения двух и более фаз в гетерогенной системе. Обсуждая этот вопрос, автор указывает, что соосаждение происходит в результате физической адсорбции или хемосорбции, когда физическая адсорбция сопровождается взаимодействием сорбтива с сорбентом в результате ионного обмена. Провести строгую границу между этими явлениями нельзя, и деление носит условный характер. Обычно основная масса сорбируемого вещества связывается довольно слабо, а следы его — прочно. По-видимому, этим и объясняется необходимость многократной обработки разбавленной кислотой в описанных выше экспериментах с извлечением связанных катионов из псиломелана и тодорокита. При этом в первую порцию раствора переходит основное количество Mn^{2+} (от 80 до 94%).

Большое значение для процессов адсорбции имеет хорошее развитие поверхности сорбента. Так, синтетическая гидроокись железа, известная как хороший сорбент, имеет удельную поверхность $157 \text{ м}^2/\text{гр}$, а удельная поверхность синтетической $\delta\text{-MnO}_2$, по В. Бузеру и П. Графу (Büser, Graf, 1955), равна $300 \text{ м}^2/\text{гр}$, т.е. вдвое превышает первую. Это свидетельствует о существенной роли гидроокиси марганца как сорбента в железо-марганцевых конкрециях.

Интересные данные о возможности сорбции трехвалентного железа на двуокиси марганца приведены в работе Е.В. Алексеевского (1937). Автор указывает, что при сорбции железа сорбционная емкость двуокиси марганца в отношении других катионов резко падает. Очевидно, подобные процессы могут иметь место и при формировании океанических конкреций, поэтому изучение их с помощью постановки специальных экспериментов представляет интерес.

В литературе приводятся данные об обогащенности определенными микроэлементами – никелем и медью – существенно марганцевистых участков конкреций по сравнению с общей массой рудного вещества (Sano, Masubara, 1970). Это может указывать, что модификации двуокиси марганца, представленные в тодорокит и бернессите, сохраняют свойства активных сорбентов и принимают участие в перераспределении элементов в конкрециях. Концентрирование определенных элементов на двуокиси марганца может быть связано с избирательностью адсорбции, характерной для окристаллизованных сорбентов (Алексеевский, 1937).

Известна возможность вытеснения одних адсорбированных ионов другими, имеющими больший заряд и меньший радиус иона (Burns, Fyfe, 1967). Это явление может контролировать механизм концентрирования определенных катионов двуокисью марганца в конкрециях.

При лабораторном синтезе двуокиси марганца методом окисления закисных соединений марганца обычно невозможно получить чистую двуокись, свободную от ионов Mn^{2+} , которые неизбежно сорбируются на ее поверхности. По законам адсорбции преимущественно сорбируется то вещество, концентрация которого в окружающей среде выше. Адсорбция на двуокиси марганца происходит быстро. Как указывается в работе Е.В. Алексеевского (1937) по данным С. Чатерджи и Б. Дара, изучавших адсорбцию двуокисью марганца различных солей, кислот и оснований, адсорбционное равновесие полностью достигается в течение двух минут.

Таким образом, набор элементов, обогащающих конкреции, зависит от их наличия в окружающей среде в момент формирования гидратированной двуокиси марганца. В последующем перераспределение элементов может контролироваться процессами избирательной сорбции и взаимного замещения. Выше систематизированы процессы сорбционного характера, которые могут иметь место при формировании конкреций и учет которых целесообразен. Однако в настоящее время трудно полностью представить себе весь процесс формирования конкреций и отдать предпочтение определенному фактору. Очевидно, нельзя упускать из вида роль микробиологического фактора, безусловно оказывающего влияние на специфику формирования конкреций, что отмечено в работе К. Монти (Montu, 1973). Химизм же этого процесса представляется следующим: первичный осадок двуокиси марганца в морской воде образуется в результате окисления ионов Mn^{2+} до Mn^{4+} ; при образовании осадка двуокиси марганца часть ионов Mn^{2+} сорбируется на образующемся коллоиде. Возможно, эти ионы Mn^{2+} могут впоследствии замещаться другими катионами, поэтому учет их содержания в конкрециях представляет определенный интерес.

Содержание Mn^{2+} обычно учитывается при расчете атомного отношения $O:Mn$, характеризующего степень окисления марганца в конкрециях. Если принять во внимание сорбционный характер связи Mn^{2+} с MnO_2 в конкрециях, то количество сорбированного Mn^{2+} может зависеть от ряда причин (помимо особенностей кристаллической структуры сорбента), где важное значение имеют физико-химические условия среды, концентрация катионов в растворе и т.д. Все это приводит к образованию сорбционных соединений с переменным содержанием Mn^{2+} . Пока мы не располагаем возможностями для определения степени окисления марганца в раскристаллизованных минералах конкреций, так как выделить нужное количество чистых разновидностей таких минералов не удастся. Однако можно думать, что этот показатель не характерен для них, так как оба минерала – тодорокит и бернессит – могут существовать в виде двуокиси марганца с переменными количествами сорбционно связанных катионов. Имеющиеся в литературе данные по определению форм марганца (степени окисленности) в конкрециях относятся к характеристике средних проб рудных корок конкреций, где доля раскристаллизованных минералов ничтожна, и они характеризуют состав основной массы рентгеноаморфного рудного вещества конкреций.

В настоящее время установлено, что степень окисленности морских и прибрежных океанических конкреций ниже, чем конкреций из педагогических районов океана (Price, 1967; Price, Calverts, 1970). По полученным данным (табл. 11), для конкреций открытого океана закономерностей в степени их окисленности

Таблица 11

Химический состав конкреций

Компо- нент	Номер станции				
	3787	4090	4347	5128	6004-2
SiO ₂	8,38	12,53	12,72	17,01	5,34
TiO ₂	1,48	1,33	1,48	0,57	1,13
Al ₂ O ₃	2,25	2,87	3,80	4,77	1,24
Fe ₂ O ₃	22,75	20,26	19,24	8,12	19,28
CaO	3,60	3,00	2,68	15,06	3,29
MgO	0,94	1,77	2,37	2,33	1,70
Na ₂ O	2,39	2,87	2,15	3,13	2,55
K ₂ O	0,85	0,95	1,08	1,74	0,88
CO ₂	Нет	0,50	Нет	2,25	0,40
C	"	0,08	"	Нет	Нет
P ₂ O ₅	0,37	0,14	0,18	13,79	0,33
H ₂ O	22,97	21,01	18,24	12,07	23,08
MnO	0,54	0,26	0,25	1,25	0,68
MnO ₂	32,83	30,16	33,62	16,79	37,56
Cl	0,87	1,38	0,62	0,40	1,02
Сумма	100,22	99,11	98,43	99,28	98,48
O-Cl	0,19	0,30	0,13	0,08	0,22
Сумма	100,03	98,81	98,30	99,20	98,26
O: Mn	1,997	1,999	1,999	1,933	1,995
Место взя- тия конкре- ций	Широта 15°43'с	35°02'с	23°59'с	12°58'с	22°08'с
	Долгота 176°02'з	166°28'з	175°40'в	176°06'з	175°22'в
Глубина, м	5600	5960	5256	5140	1500

в зависимости от площадного и глубинного размещения не отмечается. Некоторые колебания этого показателя наблюдаются в конкрециях, поднятых в одном трале, а по данным Л.С. Фоминой (Скорнякова, Андрущенко, Фомина, 1962), - и для разных концентров одной конкреции. Можно отметить постоянство содержаний Mn²⁺ в свежеподнятых конкрециях и тех же пробах, анализированных спустя год. Эти определения были сделаны мною в корабельной лаборатории и позже - в стационарных условиях. Очевидно, это свидетельствует о стабильности состава конкреций, достигающих такого состояния в достаточно хорошо окисленной среде океанического дна.

Если учитывать возможность замещения сорбированного Mn²⁺ сорбционно более активными элементами, то можно предполагать существование опреде-

Номер станции						
6256-1	6257	6298-13/6,7	6298-13/8	6298-9	6333-11	6352
14,52	18,88	4,62	4,36	7,18	12,68	7,57
0,78	1,17	1,96	1,29	1,07	0,90	1,17
2,14	2,31	1,26	1,04	1,30	4,05	2,30
19,80	28,31	24,83	23,17	25,11	16,77	18,91
2,57	2,02	2,94	3,04	2,99	3,24	2,34
1,97	1,50	1,80	1,67	1,72	2,06	2,16
2,62	2,55	2,55	2,45	2,23	2,60	2,31
1,16	0,88	0,23	0,83	0,71	1,48	0,73
0,45	Нет	0,55	0,40	0,50	0,60	Нет
Нет	"	Нет	Нет	Нет	Нет	"
0,51	0,39	0,20	0,38	0,41	0,57	0,32
21,53	20,90	23,92	26,61	24,92	20,70	24,76
1,86	1,06	0,33	0,26	0,36	0,26	0,15
27,89	18,45	32,13	32,10	29,94	31,90	35,56
0,65	1,02	1,23	1,57	0,91	0,63	0,94
98,65	99,44	98,55	99,17	99,35	98,44	99,22
0,19	0,22	0,27	0,34	0,20	0,13	0,20
98,46	99,22	98,28	98,83	99,15	98,31	99,02
1,939	1,956	1,999	1,999	1,998	1,999	1,999
32°10'с	32°10'с	22°41'ю	22°41'ю	22°41'ю	12°55'ю	18°19'с
173°28'в	173°22'в	160°50'з	160°50'з	160°50'з	160°45'з	178°28'з
4180	2850	3050	3050	3180	3050	1630

ленной зависимости между этим показателем и суммарным содержанием других малых элементов. Однако проведенная попытка выявить эту зависимость на анализированных образцах не увенчалась успехом. По-видимому, затупившее влияние оказывает наличие основной массы рентгеноаморфных гидроксидов железа и марганца в конкрециях, в то время как подобная закономерность могла быть характерной лишь для раскристаллизованных сорбентов. Тем не менее высказанные соображения необходимо проверить на большем количестве образцов, так как исследования в этом направлении представляют интерес. В настоящей работе уделено внимание усовершенствованию методики определения Mn^{2+} на основе полученных данных в пользу сорбционной природы связи Mn^{2+} с марганцевыми минералами конкреций.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА В КОНКРЕЦИЯХ

В большинстве исследований последнего времени, посвященных изучению химического состава конкреций, не приводится данных содержания Mn^{2+} , или степени окисления марганца. Это связано отчасти со сложностью и длительностью определений, требующих значительных навесок материала. Кроме того, само определение недостаточно надежно, так как величина Mn^{2+} получается в результате расчета по разности между валовым содержанием марганца и марганцем, связанным в форме двуокиси. Последнее определение производится на основании данных по содержанию активного кислорода с коэффициентом пересчета на MnO_2 , равным 5,43. Все это свидетельствует о возможности некоторых погрешностей при определениях, которые целиком отражаются на расчете $MnO(Mn^{2+})$. Если учитывать, что средние содержания Mn^{2+} в глубоководных конкрециях колеблются в пределах 1–2%, а часто составляют и десятки доли процента, то станет ясным, что даже относительно небольшие ошибки в определениях могут исказить результат. Для получения достоверных данных приходится проводить параллельные определения, что еще больше усложняет анализ. Между тем из предыдущего раздела видно, что содержание Mn^{2+} в конкрециях является весьма существенным показателем. Все это заставляет искать новые возможности для более быстрого и простого способа определения этой величины.

В своих исследованиях я исходила из того основного положения, доказанного в предыдущих разделах, что весь Mn^{2+} связан в минералах конкреций сорбционно. В опытах с тодорокитом для десорбции Mn^{2+} была использована 1%-ная HNO_3 , однако количественное извлечение Mn^{2+} при такой обработке достигается с трудом, и рекомендовать ее для массовых анализов нельзя. При увеличении концентрации кислоты до 10% полнота извлечения сорбированного Mn^{2+} оказывается еще более низкой и появляется вероятность частичного растворения двуокиси марганца.

Возможность замещения сорбированного Mn^{2+} другими катионами, в частности медью или цинком (Алексеевский, 1937), наведла на мысль провести опыт по вытеснению сорбированного в конкрециях Mn^{2+} ионами меди или цинка. При этом учитывались результаты предыдущих исследований, свидетельствующие, что основная масса сорбированного марганца переходит в раствор разбавленных кислот при однократной обработке. Поэтому добавление указанных катионов к разбавленным кислотам преследовало цель вытеснить оставшуюся часть связанного Mn^{2+} , которая удалялась разбавленными кислотами только при неоднократной обработке пробы. Концентрация вводимых катионов, установленная эмпирически, не должна превышать 1%. Наиболее удобно пользоваться окисью цинка или сернокислым цинком – они дают бесцветные растворы, не мешающие колориметрии. Опробование действия разбавленных кислот (серной или азотной) в присутствии указанных катионов показало, что достаточно 5-минутного кипячения пробы для полного извлечения адсорбированного в конкрециях Mn^{2+} и последующего его определения.

В табл. 12 приведено сравнение результатов предлагаемого метода с результатами классического расчетного определения. К числу достоинств рекомендуемого метода можно отнести следующие: а) возможность прямого, а не расчетного, определения Mn^{2+} ; б) простоту и скорость получения результатов; в) хорошую воспроизводимость параллельных определений; г) значительно меньшие навески материала. Ограничением для применения этого метода может служить наличие в пробах закисного железа, что не типично для конкреций пелагических районов океана. Известно, что в присутствии закисного железа определить достоверно двуокись марганца невозможно, а следовательно, невозможно в последующем рассчитать содержание закиси марганца. Это замечание имеет отношение главным образом к анализу осадков, в которых возможно присутствие в определенных сочетаниях закиси железа и двуокиси марганца.

Можно отметить еще одно удобство предлагаемой методики – возможность определения Mn^{2+} и MnO_2 из одной навески, что также способствует повышению точности определения. Принятый ход анализа следующий. Хорошо растертая в агатовой ступке проба помещается в стакан емкостью 300 мл и заливается 200 мл раствора 2%-ной H_2SO_4 , содержащего 1%-ную окиси цинка. Навеска пробы на указанный объем растворителя не должна превышать 0,1–0,2 г. Уменьшение навески дает возможность получить также хорошо сходящиеся результаты определения Mn^{2+} , однако может отрицательно сказаться на определении MnO_2 из этой же навески.

Для полного извлечения Mn^{2+} из образцов железо–марганцевых конкреций достаточно 5-минутного кипячения на открытой плитке. Затем раствор фильтруется через плотный фильтр и осадок на фильтре хорошо промывается. Фильтрование целесообразно проводить над мерной колбой, так как обычно содержание Mn^{2+} в конкрециях позволяет заканчивать это определение колориметрическим методом, используя аликвотные части раствора. Нерастворимый остаток вместе с фильтром переносится в коническую колбу на 300 мл для последующего определения активного кислорода восстановлением с солью закисного железа.

В табл. 12 приведены данные для трехкратных параллельных определений валового марганца и MnO_2 в обр. 4265. Как видно, колебания в содержании этих компонентов для отдельных определений классическим расчетным методом существенны, только средние данные позволяют получать результаты, сопоставимые с прямым методом определения Mn^{2+} . Можно напомнить, что анализируемая конкреция из прибрежного района океана характеризуется повышенным содержанием связанного Mn^{2+} , не типичным для среднего состава глубоководных конкреций. На этом примере можно убедиться, что и при достаточно

Таблица 12

Сопоставление результатов определения Mn^{2+} в железо–марганцевых конкрециях классическим (расчетным) методом и методом, предлагаемым в работе (в %)

Номер образца	Классический метод			Обработка 2%-ными кислотами в присутствии окиси цинка	
	MnO_2	MnO	Расчет Mn^{2+}	Mn^{2+} (азотная)	Mn^{2+} (серная)
5996–2	40,27	33,56	0,70	0,74	0,76
	40,03	33,24	0,58	0,70	0,72
	Среднее				
	40,15	33,40	0,62	0,72	0,74
6334–1	26,32	22,24	0,77	0,98	0,95
	25,88	21,76	0,65	0,90	0,91
	Среднее				
	26,08	22,00	0,72	0,94	0,93
4265	54,70	53,49	8,85	7,90	7,81
	55,06	52,11	7,18	7,76	7,91
	54,96	52,85	8,00	–	–
	Среднее				
	54,91	52,81	8,02	7,83	7,86

высоких содержаниях Mn^{2+} в конкрециях предлагаемый метод определения эффективен.

Метод был проверен и на образце тодорокита. Как указывалось выше, полнота извлечения Mn^{2+} разбавленной азотной кислотой достигается с трудом. При обработке же в присутствии ионов цинка достаточно 5-минутного кипячения для количественного извлечения сорбированного Mn^{2+} из тодорокита.

ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНКРЕЦИЙ

До сих пор мы касались в основном марганцевого компонента конкреций, между тем равнозначным компонентом их являются и гидроокислы железа. Антагонизм между окислами железа и марганца проявляется уже при рассмотрении закономерностей площадного распределения конкреций в океане по химическому составу. Тем не менее сосуществование этих элементов в конкрециях очевидно, хотя до сих пор нет единого мнения о характере взаимосвязи железа и марганца. Предположение В. Бузера и А. Грюттера (Büser, Grütter, 1956) о размещении окислов железа в межслоевых пространствах манганитов не может считаться доказанным. В работе этих авторов приведены данные для одного образца железо-марганцевой конкреции, почти не содержащего железа, и тем не менее структурно соответствовавшего $Fe(III)$ -манганиту. Авторы не смогли объяснить этого факта, сославшись на недостаточное количество материала, взятого для химического анализа. Как видим, понятие, введенное этими авторами о железистых манганитах, не подкреплено фактическими данными, хотя и находит отражение в работах ряда исследователей (Mero, 1962; Meylan, Goodel, 1967b; и др.).

Минераграфическое исследование строения рудных оболочек конкреций свидетельствует о присутствии гидроокислов железа и марганца в тесном срастании либо в виде чередующихся отдельных тонких полосок колломорфного строения (Андрущенко, Скорнякова, 1967). В последние годы было предпринято несколько попыток исследовать химический и минеральный состав конкреций путем селективного растворения отдельных минеральных компонентов. Начало подобным исследованиям было положено работой В. Бузера и А. Грюттера (Büser, Grütter, 1956). И. Райли и П. Синхазени (Riley, Sinhaseni, 1958) применили для растворения гидроокислов железа и марганца обработку крепкой соляной кислотой и исследовали минеральный состав нерастворимого остатка и состав растворившихся компонентов. Г. Аррениус (Arrhenius, 1963) изучил распределение элементов между растворимой в солянокислом гидроксиламине (восстановимой) частью, растворимой в 1N соляной кислоте и в нерастворимом остатке. Аналогичную обработку применили Е. Грилл и др. (Grill, Murray, Macdonald, 1968). Применительно к пелагическим осадкам были использованы и такие растворители, как EDTA (трилон Б), раствор уксусной кислоты и др. (Goldberg, Arrhenius, 1958; Chester, Hughes, 1967). Все эти работы дали много фактического материала для познания вещественного состава конкреций, однако полного разделения минеральных фаз конкреций ни одна из примененных обработок не дала. Это связано с тем, что различия в растворимости минералов (особенно тонкодисперсных) в железо-марганцевых конкрециях не бывают настолько резкими, чтобы можно было подобрать растворитель, полностью извлекающий одну фазу и не затрагивающий другие. Поэтому большинство методик фазового анализа имеет условный характер и тем не менее целесообразность этих методов не вызывает сомнений.

В железо-марганцевых конкрециях можно последовательным применением различных растворителей выделить существенно железистую часть, используя растворы разбавленных кислот, существенно марганцевистую часть с помощью растворов восстановителей, в нерастворимом остатке концентрируются нерудные компоненты.

В фазовом анализе железа в осадочных породах для растворения реакционноспособных форм железа принята обработка разбавленной $HCl(5:100)$,

Таблица 13

Растворимость железа и марганца в конкрециях в зависимости от времени кипячения в 2%-ных кислотах (в %)

Номер образца	Компонент	Содержание в исходном образце	Растворилось железа и марганца							
			в соляной кислоте				в серной кислоте			
			5 мин	10 мин	15 мин	2 часа	5 мин	10 мин	15 мин	2 часа
3787	Fe ₂ O ₃	22,75	11,87	14,69	19,16	19,28	10,58	10,63	10,70	10,75
	MnO	27,33	1,26	3,81	7,46	16,23	0,49	0,46	0,48	0,50
	Fe	18,33	8,31	10,30	13,41	13,50	7,40	7,44	7,49	7,53
	Mn	21,10	0,98	2,93	5,74	12,43	0,39	0,36	0,37	0,39
	Fe - Mn		7,33	7,37	7,67		7,01	7,08	7,12	7,14
6257	Fe ₂ O ₃	28,31	23,16	25,03	26,05	27,18	21,26	21,68	21,70	22,31
	MnO	16,05	2,10	3,37	4,48	8,99	0,78	0,74	0,86	0,80
	Fe	22,82	16,41	17,50	18,20	19,04	14,88	15,17	15,19	15,62
	Mn	12,44	1,61	2,60	3,45	7,02	0,60	0,57	0,67	0,62
	Fe - Mn		14,60	14,90	14,75		14,28	14,60	14,52	15,00

предложенная Э.С. Залманзон (см. Страхов, 1957). Применение этой рекомендации для растворения железа в конкрециях показало, что такая обработка позволяет перевести в раствор 70–80% валового содержания железа. Если учитывать особенности генезиса конкреций, являющихся диагенетическими образованиями, то можно считать, что все железо в них находится в реакционноспособной форме. Тем не менее некоторая часть его (20–30%) обладает несколько иными физико-химическими свойствами, в частности растворимостью. В табл. 13 сведены результаты опробования обработки конкреций разбавленной соляной кислотой в зависимости от времени взаимодействия реагента на пробу. При 5-минутном кипячении пробы одновременно с растворением подвижных форм железа начинается восстановление и растворение некоторой части MnO₂. При увеличении времени кипячения до 10 и 15 мин растворимость железа и марганца постепенно и равномерно увеличивается. При этом отмечается количественная взаимосвязь растворимости железа и марганца, приближающаяся к молекулярному соотношению, равному 1:1. Учитывая близость атомных весов этих элементов, мы сочли возможным привести разность между растворившимися количествами железа и марганца. Эти величины сходны для всех вариантов обработки и составляют от 7,33 до 7,67% для обр. 3787 и от 14,60 до 14,90% для обр. 6257, исключение составляет растворимость этих элементов при двухчасовом нагревании на закрытой плитке, когда в раствор переходит почти все железо и значительная часть марганца.

Чтобы избежать восстанавливающего действия соляной кислоты на окислы марганца и тем самым добиться селективного растворения железа в конкрециях, соляная кислота была заменена серной той же концентрации. Опытным путем было установлено, что 2%-ная серная кислота в условиях эксперимента не затрагивает двуокись марганца и частично растворяет Mn²⁺.

Растворимость железа в серной кислоте соизмерима с таковой при 5-минутном кипячении в соляной кислоте. Однако, как показывают данные табл. 13, увеличение времени кипячения в серной кислоте существенно не влияет на изменение количества растворившихся компонентов. При этом сохраняется стабильность в разности растворившихся компонентов, близкая к разности, наблюдаемой при обработке соляной кислотой.

Представляется, что полученные результаты свидетельствуют о возможности существования некоторого количества связанных окислов железа и марганца в конкрециях. Это подтверждается пропорциональностью в растворимости этих элементов с увеличением времени кипячения в соляной кислоте. Наличие

Таблица 14

Растворимость железа и марганца в конкрециях при 5-минутном кипячении в 2%-ной серной и соляной кислотах (в %)

Номер образца	Содержание в конкрециях			Растворилось в 2%-ной				
				серной кислоте			соляной кислоте	
	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	MnO	процентная растворимость Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
3787	22,75	32,83	0,54	10,58	0,49	46,24	11,87	1,26
4090	20,26	30,16	0,26	8,39	0,15	41,41	10,91	2,67
4347	19,24	33,62	0,25	7,76	0,18	40,33	9,77	2,33
5128	8,12	16,79	1,25	3,10	0,58	38,18	4,69	1,57
6004-2	19,28	37,56	0,68	10,87	0,41	56,35	11,60	1,42
6256-1	19,80	27,89	1,86	10,94	0,74	55,25	11,41	1,39
6257	28,31	18,45	1,06	21,26	0,78	75,17	23,16	2,10
6298-13/6,7	24,83	32,13	0,33	14,93	0,29	60,12	16,32	1,72
6298-9	25,11	29,94	0,36	16,07	0,29	64,00	18,00	2,45
6352	18,91	35,56	0,27	9,25	0,27	48,92	10,70	2,03

тесной связи этих окислов в пресноводных конкрециях отмечалось Р. Харрисом и А. Трулом (Harriss, Group, 1969), применившими для исследования метод электронных проб.

В табл. 14 приведены результаты обработки средних проб рудных корок конкреций разбавленными кислотами. Эти данные подтверждают выводы, сделанные на основании рассмотрения предыдущей таблицы. Кроме того, они по-

Таблица 15

Растворимость марганца, железа и малых элементов железо-марганцевых

Номер образца	Cu		Zn		Pb	
	1	2	1	2	1	2
3787	0,144	0,131	0,053	0,055	0,106	0,080
4090	0,239	0,213	0,078	0,089	0,104	0,078
4347	0,382	0,366	0,080	0,094	0,126	0,083
5128	0,292	0,260	0,081	0,081	0,035	0,016
6004-2	0,062	0,060	0,099	0,068	0,228	0,198
6256-1	0,268	0,250	0,088	0,073	0,140	0,108
6257	0,080	0,078	0,076	0,070	0,274	0,238
6298-13/6,7	0,079	0,070	0,058	0,055	0,135	0,115
6298-13/8	0,080	0,050	0,070	0,060	0,140	0,107
6298-9	0,104	0,096	0,066	0,058	0,098	0,084
6333-11	0,482	0,432	0,106	0,098	0,060	0,045
6352	0,042	0,042	0,083	0,055	0,131	0,122

Примечание. 1 - исходное содержание; 2 - растворимая часть.

казывают колебания в растворимости окислов железа в различных конкрециях – от 40 до 70% от исходного содержания. По-видимому, причина этого лежит в существовании различных минеральных разновидностей гидроокислов железа в конкрециях, хотя судить об этом можно только предположительно, так как применение физических методов исследования (рентгеноскопия, мессбауэровская рентгеноспектроскопия) свидетельствует о наличии в них фаз (частицы менее 70 Å), не поддающихся исследованию современными методами. Таким образом, сравнительное опробование действия разбавленных кислот на железо-марганцевые конкреции позволяет отдать предпочтение 2%-ному раствору серной кислоты. Эта кислота растворяет значительную часть гидроокислов железа, не затрагивая гидроокислы марганца. Такая обработка не позволяет, к сожалению, добиться полноты разделения железистой и марганцевистой фаз конкреций, но дает возможность в известной мере обогащать нерастворимый остаток марганцем, что может представлять интерес для исследовательских целей. В частности, на обработанных таким способом конкрециях легче получить рентгенографические рефлексы марганцевых минералов при обычной экспозиции. Пока остается открытым вопрос, не влияет ли сама обработка на характер раскристаллизации тонкодисперсных марганцевых минералов конкреций.

Большое внимание уделяется исследованиям железо-марганцевых конкреций как уникальных концентраторов ряда малых элементов. Особый интерес вызывает выяснение природы связи их с главными минеральными фазами конкреций – с железистой и марганцевистой. Обработка разбавленными кислотами, позволяющая в некоторой мере разделять основные фазы в конкрециях, влечет за собой и соответствующее разделение малых элементов – сопутствующих железу или марганцу. Эта логическая предпосылка была положена в основу соответствующих исследований. Можно полагать, что при селективном растворении гидроокислов железа в раствор будут переходить и связанные с ними малые элементы, в то время как элементы, сопутствующие марганцу, будут обогащать нерастворимый остаток.

Для этого эксперимента была использована обработка проб при 5-минутном кипячении в 2%-ной HCl. Целесообразность применения соляной кислоты вместо серной была связана с возможностью образования нерастворимого сульфата свинца. Определения Cu, Zn, Pb, Co и Ni проведены В.В. Гордеевым на атомном абсорбере в Институте океанологии АН СССР. В табл. 15 приве-

конкреций в 2%-ной HCl (в %)

Co		Ni		Mn		Fe	
1	2	1	2	1	2	1	2
0,430	0,080	0,430	0,410	21,10	0,98	15,92	8,31
0,430	0,090	0,650	0,530	19,20	2,07	14,18	7,63
0,430	0,050	1,130	0,855	21,37	1,81	13,47	6,83
0,141	0,025	0,670	0,532	11,55	1,22	5,68	3,28
0,870	0,165	0,805	0,680	25,16	1,10	13,92	8,11
0,248	0,036	0,865	0,700	19,01	1,08	14,00	7,98
0,369	0,080	0,351	0,320	12,44	1,63	19,82	16,21
0,820	0,170	0,445	0,380	20,00	1,33	17,38	11,44
0,920	0,490	0,742	0,420	20,42	6,60	16,22	12,95
0,565	0,125	0,450	0,417	19,14	1,90	17,72	12,59
0,324	0,115	1,000	0,750	20,30	5,40	11,74	8,50
0,700	0,145	0,595	0,422	22,61	1,57	13,89	7,48

дены результаты этих определений. Как видно из таблицы, перечисленные элементы почти полностью переходят в растворимую часть вместе с реакционноспособной формой железа, хотя геохимическое поведение их должно было бы быть иным (Скорнякова, Андрущенко, 1964; Burns, Fuerstenau, 1966; и др.). Медь и никель тесно связаны с марганцевыми минералами конкреций и тем не менее почти полностью переходят в раствор. Очевидно, объяснить это можно десорбцией их с гидроокислов марганца при такой обработке, как это имеет место и в отношении ионов Mn^{2+} . Исключение составляют ионы кобальта. В 2%-ной HCl растворимость его в среднем не превышает 20% от общего содержания. Лишь в двух пробах (обр. 6298-13/8 и 6333-11) отмечена повышенная растворимость (соответственно 53 и 35,6%). Однако в этих случаях она сопровождается и повышенной растворимостью гидроокислов марганца.

Своеобразие геохимического поведения кобальта в железо-марганцевых конкрециях уже обращало внимание многих исследователей. Большинство из них (Скорнякова, Андрущенко, 1964; Burns, Fuerstenau, 1966; и др.) связывают кобальт с железистой частью конкреций. При этом Р. Барнс (Burns, 1965) предполагает, что кобальт обогащает рентгеноаморфную фазу $FeOON \cdot nH_2O$ и составляет "изоморфную" пару в $(Fe, Co)OON \cdot nH_2O$.

С другой стороны, выше отмечалась некоторая сдвинутость концентраций железа и кобальта относительно друг друга на картах площадного распределения конкреций в океане по данным их химического анализа (Скорнякова, Андрущенко, 1964). В последнее время получены данные и о тесной корреляции кобальта с гидроокислами марганца (Глаголева, 1972).

Проведенные опыты позволяют констатировать факт своеобразного поведения кобальта, отличающий его от других малых элементов, концентрирующихся в конкрециях, однако однозначно судить о природе этого явления пока трудно.

* * *

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных показано, что кристаллическая структура одного из наиболее распространенных раскристаллизованных марганцевых минералов железо-марганцевых конкреций океана - тодорокита обусловлена определенной модификацией гидратированной двуокиси марганца - $10A-MnO_2$.

Связанные в тодороките катионы, включая Mn^{2+} и малые элементы, находятся в сорбированном состоянии. Количество и набор концентрирующихся элементов контролируется законами адсорбции, где большое значение имеет активность сорбента и избирательность адсорбции.

Анализ литературных данных позволяет прийти к заключению об аналогичной связи элементов и во втором раскристаллизованном марганцевом минерале - бернессите, структура которого обусловлена $\delta-MnO_2$.

Не вызывает сомнений, что и рентгеноаморфные гидроокислы марганца, составляющие основную массу рудного вещества конкреций, имеют сорбционную природу связи с концентрирующимися в них элементами.

Результаты проведенных опытов по селективному растворению дают главным образом фактические данные, интерпретация которых не всегда может быть однозначной, хотя мы и пытаемся сделать это. Дальнейшие исследования, по всей вероятности, могут раскрыть смысл некоторых приведенных здесь экспериментальных данных.

Установление адсорбционной природы связи Mn^{2+} и других катионов с марганцевыми минералами конкреций не является неожиданностью в этой области исследования, но до сих пор об этом можно было судить только предположительно. Теперь же появилась возможность не только констатировать этот факт, но и использовать его в практических целях для разработки новой методики определения связанного в конкрециях сорбированного Mn^{2+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование, проведенное с использованием комплекса физико-химических методов, позволяет количественно охарактеризовать некоторые пространственные в природе ассоциации рудных марганцевых минералов.

Марганцевые руды Никопольского бассейна и железо-марганцевые конкреции Тихого океана сформировались в среде морской воды и представлены низкотемпературными марганцевыми минералами, однако состав их существенно различается. Это связано с различиями в условиях отложения: марганцевых руд – в мелководной прибрежной зоне олигоценового моря в Никопольском бассейне и железо-марганцевых конкреций – в пелагических районах океана. Минералогическая зональность руд Никопольского бассейна связана не только со спецификой формирования первичного осадка, но и с наложением процессов гипергенного окисления. Рудные минералы здесь в основном хорошо окристаллизованы, относительно обезвожены; окисные минералы в целом более восстановлены по сравнению с марганцевыми минералами железо-марганцевых конкреций.

Марганцевые минералы железо-марганцевых конкреций в основной массе рентгеноаморфны, только незначительная часть их имеет слабораскристаллизованное состояние, и обусловлено оно, как показали проведенные исследования, несовершенной кристаллической структурой определенных модификаций гидратированной двуокиси марганца. Показано, что два окристаллизованных марганцевых минерала конкреций – тодорозит и бернессит – является различными по структуре сорбентами и имеют простую формулу $MnO_2 \cdot nH_2O$.

Стадия развития рудных марганцевых компонентов конкреций такова, что можно предполагать определенную тенденцию раскристаллизации марганцевых окислов в направлении образования этих модификаций двуокиси. Очевидно, относительно молодой возраст конкреций, по крайней мере их основной массы, и водная среда, в которой они находятся, не способствуют формированию более высокоокристаллизованных форм минералов. Известную роль при этом играет и наличие гидроокислов железа в конкрециях, о состоянии которых по отношению к гидроокислам марганца можно судить только приблизительно. При этом не лишено оснований предположение о наличии сорбиционносвязанных железо-марганцевых минеральных компонентов в конкрециях.

Тем не менее основная масса рентгеноаморфных минералов представлена, по-видимому, самостоятельными гидроокислами железа и марганца, сорбиционно обогащенными рядом малых элементов. Аналогичные образования развиты и в продуктах окисления карбонатных марганцевых руд Никопольского бассейна.

Твердые слабораскристаллизованные или рентгеноаморфные гидроокислы марганца, трудно идентифицируемые и имеющие переменный химический состав, объединяются под общим понятием – минералы псиломеланового типа. В Никопольском бассейне распространены псиломелановые руды двойного происхождения – первичные и вторичноокисленные. Первые руды характеризуются плотным сложением, выделяются в форме различных стяжений и имеют определенные кристаллографические параметры, которые, однако, не всегда позволяют выделить эти минералы из группы псиломелана. Вторые руды чаще рентгеноаморфны, более гидратированы и имеют определенные черты сходства с

марганцевыми минералами железо-марганцевых конкреций. Но происхождение их принципиально различно, и это делает затруднительной аналогию между ними.

Минералы псиломеланового типа наименее изучены среди окисных минералов марганца и в то же время весьма распространены в природных условиях. Выделенные в железо-марганцевых конкрециях минералы – тодорокит и бернессит также могут быть охарактеризованы как минералы псиломеланового типа. Химический состав их изучен недостаточно, выделение их было сделано на основе данных рентгенографии, свидетельствующих к тому же об их слабокристаллизованном, полуморфном состоянии.

Представляются интересными результаты опыта с образцом псиломелановой руды из Никопольского бассейна, позволяющие предполагать существование структурной связи между этим псиломеланом и тодорокитом, подобно тому, как это отмечалось между манганитом и пиролюзитом. Любая обработка манганита, приводящая к его окислению (химическая, термическая и т.д.), дает в результате β - MnO_2 , идентичную пиролюзиту. Обработка псиломелана разбавленной кислотой также приводит к повышению степени его окисленности и дает в итоге $10\bar{A}$ - MnO_2 , идентичную тодорокиту. Следует отметить принципиальную разницу в строении минералов псиломеланового типа. Одни из них – тодорокит и бернессит – характеризуются сорбционной природой связи с концентрирующимися в них элементами; другие, подобные рассмотренному псиломелану, содержат связанные катионы в кристаллической структуре минерала. Структура первых обусловлена определенными модификациями двуокиси марганца, придающими этим минералам свойства активных сорбентов и окислительных катализаторов. Это приводит к возможности концентрации ими более широкого спектра катионов, чем позволяет, например, изоморфизм в кристаллических структурах.

Многие вопросы исследования минералов псиломеланового типа еще требуют уточнения, однако работ в этой области сравнительно мало; это в значительной степени объясняет те неудачи, которыми характеризуются многие разработки в области фазового анализа марганцевых руд.

Четкое представление о валентном составе марганцевых минералов является основой не только их химической характеристики, но позволяет давать обоснованные рекомендации для анализа руд и правильно интерпретировать геохимию марганца в земной коре. В минералогии, пожалуй, не найдется других распространенных в природе минералов с невыясненным валентным составом входящих в них окислов. Поэтому особое внимание пришлось уделить этому вопросу. На мой взгляд, проведенный в работе эксперимент с обработкой минералов разбавленной кислотой свидетельствует в пользу смешанновалентного состава этих минералов.

Наиболее существенными выводами из проведенных исследований представляются следующие.

1. Разработан метод количественной оценки минерального состава марганцевых руд осадочных месторождений, основанный на сочетании данных химического анализа с результатами термовесового метода исследования.

2. Применение разработанного метода к анализу марганцевых руд Никопольского бассейна позволяет отметить, что:

а) до сих пор, при отсутствии количественных методов определения, имела место недооценка содержаний манганита в этих рудах за счет соответствующей переоценки содержаний минералов пиролюзит-псиломеланового состава;

б) пока не представляется возможным разделить тонкодисперсные разновидности пиролюзита от псиломеланов в рудах и они объединяются при анализе в одну группу минералов пиролюзит-псиломеланового состава;

в) минералы пиролюзит-псиломеланового состава в этих рудах характеризуются незначительным содержанием связанного в псиломелане Mn^{2+} или полным отсутствием его.

3. Экспериментальным путем доказана ошибочность выделения α -курнакита в качестве нового окисного минерала марганца. Соответствующий эффект на термограмме дают тонкодисперсные разновидности пиролюзита.

4. Анализ литературных данных и собственные эксперименты позволяют предполагать наличие смешанновалентных ионов марганца в манганите, а не трехокси марганца, как принято в большинстве минералогических справочников.

5. Экспериментально подтверждена сорбционная природа связи Mn^{2+} и других, концентрирующихся в конкрециях, катионов с марганцевыми минералами конкреций. Прямых доказательств этого до сих пор не было и окристаллизованные минералы – тодорокит и бернессит – рассматривались в качестве солей марганцеватистой кислоты (манганитов).

6. Уточнена физико-химическая природа окристаллизованных марганцевых минералов конкреций, представленных двумя модификациями гидратированной двуокиси марганца: $\delta-MnO_2$ (бернессит) и $10A-MnO_2$ (тодорокит).

7. Разработана схема ускоренного комплексометрического анализа марганцевых руд, позволившая значительно упростить ранее принятый весовой метод определения.

8. Предложена методика определения сорбированного в железо-марганцевых конкрециях Mn^{2+} , основанная на вытеснении его более сорбционноактивными ионами цинка в разбавленной кислоте.

9. Дана рекомендация для проведения технологических испытаний по улучшению качества никопольских руд на основе учета особенностей термических преобразований манганита.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеевский Е.В. 1937. Активная двуокись марганца. Л., ОНТИ.
Анализ минерального сырья. 1956. Л., Госхимиздат.
- Андрущенко П.Ф. 1954. Минералогия марганцевых руд Полуночного месторождения. – Труды ИГН АН СССР, вып. 150, № 16.
- Андрущенко П.Ф., Скорнякова Н.С. 1967. Состав, строение и особенности образования железомарганцевых конкреций Тихого океана. – В кн.: Марганцевые месторождения СССР. М., "Наука".
- Базилевская Е.С. 1966. К вопросу о валентности марганца в манганите. – Докл. АН СССР, т. 167, № 6.
- Базилевская Е.С. 1971. К вопросу о термических превращениях пиролюзита. – Докл. АН СССР, т. 197, № 3.
- Базилевская Е.С. 1974. Фазовое определение манганита в марганцевых рудах. – Литол. и полезные ископ., № 1.
- Базилевская Е.С., Варенцов И.М. 1967. Об определении окислов марганца различной валентности при их совместном нахождении в марганцевых рудах (на примере Никопольских руд). – В кн.: Марганцевые месторождения СССР. М., "Наука".
- Безруков П.Л., Андрущенко П.Ф. 1972. Железомарганцевые конкреции Индийского океана. – Изв. АН СССР, серия геол., № 7.
- Бетехтин А.Г. 1937. О новых минеральных видах группы гидроокислов марганца. – Зап. Всерос. минерал. об-ва, т. 16, вып. 4.
- Бетехтин А.Г. 1946. Промышленные марганцевые руды СССР. М.–Л., Изд-во АН СССР.
- Буадзе Л.П. 1960. Фазовый анализ марганцевых руд на соединения марганца. – Труды Кавк. ин-та минерал. сырья, вып. 1 (3).
- Васильев П.И. 1951. Ускоренный анализ силикатов. М., Госгеолтехиздат.
- Глаголева М.А. 1972. Закономерности изменения химического состава железомарганцевых конкреций в осадках северо-западной части Тихого океана. – Литол. и полезные ископ., № 4.
- Горбачев С.В., Шпитальский Е.Е. 1940. Получение трехвалентного марганца. – Ж. орган. химии, т. 10, вып. 22.
- Грязнов В.И. 1950. О манганитовых рудах Никопольского марганцевого месторождения. – Изв. АН СССР, серия геол., № 2.
- Грязнов В.И. 1954. О признаках сублиторальной обстановки при образовании рудных фаций Никопольского марганцевого месторождения – Докл. АН СССР, т. 96, № 1.
- Грязнов В.И. 1956. Минералогия никопольских марганцевых руд в связи с ролью диагеза в рудном минералообразовании. – В кн.: Вопросы минералогии и осадочных образований, кн. 3–4. Львов.
- Грязнов В.И. 1960а. Закономерности размещения марганцевых руд на территории УССР. – В кн.: Доклады II Всесоюзной объединенной сессии по закономерностям размещения полезных ископаемых, ч. 2. Киев, Изд-во АН УССР.
- Грязнов В.И. 1960б. Состав и природа никопольских "псиломеланов-вадов". – Научные зап. Днепропетровск. ун-та, т. 59.
- Грязнов В.И. 1967. Генезис марганцевых руд Никопольского бассейна и методика прогноза морских осадочных месторождений марганца. – В кн.: Марганцевые месторождения СССР. М., "Наука".
- Грязнов В.И. 1972. Об источниках марганца для образования никопольских руд. – В кн.: Геология и рудоносность Южной Украины, вып. 5. Днепропетровск.
- Данильченко П.Г. 1960. Костистые рыбы майкопских отложений Кавказа. – Труды ПИН АН СССР, т. 28.
- Доливо-Добровольский В.В., Клименко Ю.В. 1947. Рациональный анализ руд. М., "Металлургиздат".
- Жаброва Г.М., Егоров Е.В. 1961. Закономерности сорбции и ионного обмена на амфотерных окисях и гидроокисях. – Успехи химии, вып. 6.

- Занько А.М., Стефановский В.Ф. 1934. О строении окислов марганца и методы рационального анализа марганцевых руд. - Ж. орган. химии, т. 4, вып. 3.
- Занько А.М., Стефановский В.Ф. 1936. Опыт рационального анализа марганцевых руд. - Ж. прикл. химии, т. 9, № 12.
- Зверев А.В., Митрофанова З.В. 1945. К вопросу об определении марганца различных степеней окисления. - Материалы лабор. геол. упр. (М-во геол. СССР), т. 5, вып. 18.
- Каниболицкий П.М. 1936. Качественная характеристика и генезис никопольских марганцевых руд. - Сб. научн. работ Днепропетр. науч.-исслед. горноруд. ин-та, вып. 3.
- Кармазин В.М. 1950. О связи фосфора с минералами марганца в марганцевых рудах. - Изв. АН СССР, серия геол., № 4.
- Ковалев Г.А. 1957. Влияние сухого растирания вещества на характер его дебаеграммы. - Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, т. 86, вып. 3.
- Кондрашов Ю.Д. 1957. О взаимных переходах разновидностей двуокиси марганца. - Ж. неорган. химии, т. 2, вып. 12.
- Кондрашов Ю.Д., Заславский А.И. 1951. Структура модификаций двуокиси марганца. - Изв. АН СССР, серия физич., т. 15, № 2.
- Лаврухина А.К. 1949. Определение окислов марганца различной валентности при их совместном присутствии. - Ж. аналит. химии, т. 4, вып. 40.
- Латимер В.М. 1954. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ.
- Листова Л.П. 1961. Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. М., Изд-во АН СССР.
- Мильнер Р.С. 1962. Раздельное определение карбонатов и окислов марганца в марганцевых рудах. - В кн.: Фазовый химический анализ руд и минералов. Л., изд. ЛГУ.
- Минералы. 1967. Справочник, т. 2, вып. 3. М., "Наука".
- Михеев В.М. 1957. Рентгенометрический определитель минералов. М., Гостгеоиздат.
- Морозов И.С., Кузнецов В.Г. 1949. О модификации двуокиси марганца. - Изв. АН СССР, серия физич., т. 13, № 4.
- Никогосьян Х.С. 1931. Кривые нагревания марганцевых минералов. - Изв. Гл. геол.-развед. упр., вып. 19.
- Никогосьян Х.С. 1935. Термическое исследование чистурских марганцевых руд. - Труды Геол. ассоц. АН СССР, вып. 3. М.
- Никопольский марганцеворудный бассейн. 1964. М., "Недра".
- Пришибил Р. 1960. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ.
- Разенкова Н.И. 1971. Соосаждение как один из основных методов накопления редких элементов. (На примере бурых железняков). - В кн.: Методические минералогические исследования. М., "Наука".
- Роде Е.Я. 1952. Кислородные соединения марганца. М., Изд-во АН СССР.
- Сапожников Д.Г. 1967. Некоторые геологические условия образования марганцевых месторождений. - В кн.: Марганцевые месторождения СССР. М., "Наука".
- Скорнякова Н.С. 1964. Рассеянное железо и марганец в осадках Тихого океана. - Литол. и полезные ископ., № 5.
- Скорнякова Н.С., Андрушенко П.Ф., Фомина Л.С. 1962. Химический состав железомарганцевых конкреций Тихого океана. - Океанология, т. II, вып. 2.
- Скорнякова Н.С., Андрушенко П.Ф. 1964. Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. - Литол. и полезные ископ., № 5.
- Скорнякова Н.С., Андрушенко П.Ф. 1968. Железо-марганцевые конкреции южной части Тихого океана. - Океанология, т. 17, вып. 5.
- Скорнякова Н.С., Андрушенко П.Ф. 1970. Железо-марганцевые конкреции в Тихом океане. - В кн.: Тихий океан. Кн. 2. Осадкообразование в Тихом океане. М., "Наука".
- Соколова Е.А., Степанов В.И., Брито А., Коутин Д.П. 1971. Текстура и структура стратиформных тодорокитовых марганцевых руд формации Эль-Кобре (Куба). - Геол. рудных м-ний, т. 13, № 1.
- Станкевич Л.О. 1957. О минеральном составе и происхождении никопольских марганцевых руд. - Изв. Днепропетровского горн. ин-та, т. 24, № 3.
- Столяров А.С. 1961. Случай некомпенсированного прогибания в условиях молодой платформы в олигоцене Мангышлака. - Бюлл. МОИП, отд. геол., т. 36, вып. 5.
- Страхов Н.М. 1964. О проблемах и некоторых итогах изучения геохимии палеогенового марганцеворудного бассейна юга СССР. - Литол. и полезные ископ., № 1.
- Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С. 1968. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М., "Наука".
- Тихий океан. 1970. Т. I. Осадкообразование в Тихом океане. М., "Наука".

- Федорова М.Н., Саморокова Г.Н. 1962. Фазовый анализ соединений марганца в карбонатных и карбонатно-окисленных марганцевых рудах. - Бюлл. науч.-техн. ин-форм. М.-ва геол. и охраны недр СССР, № 5-6.
- Фомина Л.С. 1967. К вопросу определения соединений марганца различной валентности при их совместном присутствии. - Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 83.
- Шварценбах Г. 1958. Комплексометрия. Т. I. Теоретические основы и практическое применение. М., Госхимиздат.
- Шнюков Е.Ф. 1964. Особенности химизма псиломеланов разных генетических типов. - В кн.: Химический состав и внутренне строение минералов. Киев.
- Щукарев С.А. 1945. О термической устойчивости окислов марганца и железа. - Уч. зап. ЛГУ, серия химич., вып. 7, № 79.
- Эристави Э.И., Барнабишвили Д.Н. 1942. Определение трехвалентного марганца в марганцевой руде. - Труды Тбилисского хим. ин-та АН ГрузССР, № 5, вып. 9.
- Янчук Э.А. 1968. О рентгеноспектральном исследовании валентного состояния марганца в минералах. - Минерал. сб. Львовск. ун-та, № 22, вып. 4.
- Янчук Э.А. 1969. О валентном состоянии марганца в манганите. - Минерал. сб. Львовск. ун-та, № 23, вып. 1.
- Янчук Э.А. 1973. Исследование валентного состояния марганца в природных окислах и гидроокислах. Автореф. канд. дисс., Львов.
- Albrecht W.H. 1949. Über die magnetische Kennzeichnung des $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$. - Z.anorgan. und allgem. Chem., v. 259.
- Arrhenius G. 1963. Pelagic sediments. - In: The Sea, Ideas and Observations on the Progress in Study of Sea, v. 3, N.Y.
- Arrhenius G., Bonatti E. 1964. Neptunism and vulcanism in the ocean. - In: Progress in Oceanography. N.Y.
- Arrhenius G., Mero J.L., Korkisch J. 1964. Origin of oceanic manganese nodules. - Science, v. 144.
- Babčan J. 1959a. Stanoveni dvojmocného zelesa vedle Mn_2O_3 , Mn_3O_4 u MnO_2 . - Hutnické listy, v. 14, N. 9.
- Babčan J. 1959b. Stanoveni Kisličníkū manganu rücnéhe mocenstvi. - Hutnické Listy, v. 4, N12.
- Barnes S.S. 1967a. Minor element composition of ferromanganese nodules. - Science, v. 157.
- Barnes S.S. 1967b. The formation of oceanic ferromanganese nodules. Thesis, Son Diego, Univ. California.
- Berry A., Thompson R.M. 1962. X-ray powder data for one minerales. - The Peacock Atlas. Mem. Geol. Soc. America, v. 85.
- Bhatnager S.S., Gameron A., Harbard E., Kapur P., King A., Prakash B. 1939. The magnetic susceptibilities of metallic oxides with special reference to those of chromium and manganese. - J.Chem. Soc. London, N 9.
- Bonatti E., Nausi J.P. 1965. Origin of manganese nodules on the ocean floor. - Amer. Sci., N 263.
- Bricker O. 1965. Some stability relations in the system $Mn-O_2-H_2O$ at 25° and one atmopshere totale pressure. - Amer. Mineralogist, v. 50, N 9.
- Burns R.G. 1965. Formation of cobalt-III in the amorphous $Fe(OOH) Mn \cdot H_2O$ phase of manganese nodules. - Nature, v. 205.
- Burns R.G., Fuerstenau D.W. 1966. Electron-probe determination of interelement relationships in manganese nodules. - Amer. Mineralogist, v. 51.
- Burns R.G., Fyfe W.S. 1967. Trace element distribution rules and their significance. - Chem. Geol., v. 2, N 2.
- Büser W. 1959. The nature of the iron and manganese compounds oin manganese nodules. Washington.
- Büser W., Graf P. 1955. Differenzierung von Mangan (II). - Manganit and $\delta-MnO_2$ durch Oberflächemessung nach Bruhauer Emmet. - Teller. - Helv. Chim. Acta, bd. 38.
- Büser W., Grütter A. 1956. Über die Natur der Manganknollen. - Schweiz. mineral und petrogr. Mitt., bd. 36, N 1.
- Bystrom A.A., Bystrom A.M. 1950. The crystal structure of hollandite the related manganese oxide minerals and MnO_2 . - Acta crystallogr., v. 3, pt. 2.
- Calvert S.E., Price N.B. 1970. Composition of manganese nodules and manganese carbonates from Loch Fyne, Scotland. - Contribs Mineral and Petrol, v. 29, N 3.
- Chester R., Hyghes M.J. 1967. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. - Chem. Geol., v. 2, N 3.
- Cronan S.D. 1967. Geochemistry of some manganese nodules and associated pelagic deposits. London.

- Cronana D.S., Tooms J.S. 1967. Geochemistry of manganese nodules from the N.W. Indian Ocean. — *Deep-Sea Res.*, v. 14, N. 2.
- Cronan D.S., Tooms J.S. 1969. The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian Oceans. — *Deep-Sea Res.*, v. 16.
- Dasgupta D.R. 1965. Oriental transformation of manganite during heat treatment. — *Mineral. Mag.*, v. 35, N 269.
- Fleisher M. 1960. Studies of the manganese oxide minerals. III psilomelane. — *Amer. Mineralogist*, v. 45, N 1/2.
- Fleisher M., Richmond W.S. 1943. The manganese oxide minerals. (a preliminary report). — *Econ. Geol.*, v. 38, N 4.
- Fyfe W.S. 1949. State of manganese in manganese oxides. — *Nature*, v. 1964.
- Fyfe W.S. 1951. Determination of trivalent and tetravalent manganese. — *Analyt. Chem.*, v. 23, N 1.
- Fron del C., Marvin U.B., Ito'Y. 1960. New data on birnessite and hollandite. — *Amer. Mineralogist*, v. 45.
- Glasby G.P. 1972. The mineralogy of manganese nodules from a range of marine environments. — *Marine Geol.*, v. 13, N 1.
- Goldberg E.D., Arrhenius G. 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments. — *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 13, N 2/3.
- Goldberg E.D., Koide M. 1962. Geochronological studies of the deep-sea sediments by the ionium (thorium method). — *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 26, N 3.
- Goodenough J.B. 1955. Theory of the role of covalence in the Perovskite type manganites La₂M (II)MnO₃. — *Phys. Res.*, v. 100, N. 2.
- Grassely G.Y. 1956. Remarks on the determination of the composition of MnO₂ — Mn₂O₃ — Mn₃O₄ systems. — *Acta mineral. petrogr. Hungaria*, t. IX.
- Grassely G.Y., Klivenyi E. 1956. Concerning the thermal properties of the manganese oxides of higher valencies. — *Acta mineral. petrogr. Hungaria*, t. IX.
- Grill E.V., Murray J.W., Macdonald K.D. 1968. Todorokite in manganese nodules from British Columbia Fjord. — *Nature*, v. 219.
- Gruner J.W. 1943. The chemical relationship of cryptomelane, hollandite and coronadite. — *Amer. Mineralogist*, v. 28, N 9/10.
- Gümbel C.W. 1878. Die am Grunde des Meeres vorkommenden Manganknollen. — *Sitzungsber. math-naturwiss. Kl. Bayer.* — *Akad. Wiss. München*, v. 2.
- Harriss R.C., Troup A.G. 1969. Freshwater ferromanganese concretions: chemistry and internal structure. — *Science*, v. 1966, N 3905.
- Indin K., Popovic-Dimitrievic P. 1964. Racionalna analiza manganovi ruda. — *Rud. glasnik*, N. 1.
- Jones L.H., Milne A.A. 1956. Bernessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland. — *Mineral Mag.*, v. 31.
- Joshimura T. 1934. Todorakite, a new manganese mineral from the Todorokit mine, Hokkaido, Japan. — *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ.*, Ser. 4, v. 2, N 289.
- Krishnan K.S., Banerjee S. 1938. Magnetic anisotropies and the valencies of paramagnetic atoms in crystals. — *Nature*, v. 42.
- Krishnan K.S., Banerjee S. 1939. The magnetic anisotropy of manganite crystal in relation to its structure. — *Trans. Faraday Soc.*, v. 35, N 3.
- Kulp J., Perfetti J.N. 1950. Thermal study of some manganese oxide minerals. — *Mineral. Mag.* v. 29, N 210.
- Levinson A.A. 1960. Second occurrence of todorokite. — *Amer. Mineralogist*, v. 45, N 11-12.
- McKenzie R.M. 1971. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. — *Mineral. Mag.*, v. 38.
- McMurdie H.F. 1944. Microscopic and diffraction studies on dry cells and their raw materials. — *Trans. Electrochem. Soc.*, v. 86.
- McMurdie H.F., Golovato E. 1948. Study of the modifications of manganese dioxide. — *J. Res. Nat. Bur. Standards*, v. 41.
- Meier J., Kanters R. 1930a. Löslichkeit von Mangandioxyd unter den Einflüsse von metallischen Quecksilber. — *Z. anorgan. and allgem. Chem.*, bd. 185, N 2.
- Meier J., Kanters R. 1930b. Zur Kenntnis des dreiwertigen mangans. — *Z. anorgan. and allgem. Chem.*, bd. 185, N 1/2.
- Mero J.L. 1960. Minerals on the ocean-floor. — *Scient. Amer.*, v. 203, N 6.
- Mero J.L. 1962. Ocean-floor manganese nodules. — *Ecol. Geol.*, v. 57, N 5.
- Mero J.L. 1965. The mineral resources of the sea. Amsterdam.
- Meylan M., Goodell H. G. 1967a. Mineralogy of manganese nodules from the Southern Ocean. — *Annual Meeting Geol. Soc. America. Abstr.*, N 149.

- Meylan M.A., Goodell H.G. 1967b. Mineralogy of manganese nodules in marine deposits. — *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, v. 37.
- Monry C. 1973. Les nodules de manganese sont des stromatolithes océaniques. — *C. r. Acad. sci. Paris*, N. 25.
- Moor T.E., Ellis M., Selwud W.P. 1950. Solid oxides and hydroxides of manganese. — *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 72.
- Morgan J.Y., Stumm W. 1964. Colloid-chemical properties of manganese dioxide. — *J. Colloid Sci.*, v. 19.
- Murrey J., Renard A.T. 1891. Report on Deep-Sea Deposits based on Specimens collected during the Voyage of the H.M.S. "Challenger" in the Years 1872-1876. London.
- Murrey J., Irvin R. 1894. On the manganese oxides and manganese nodules in marine environments. — *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, v. 37.
- Okada K. 1960. Thermal study of some birnessite. — *J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol., and Econ. Geologists*, v. 44, N 5.
- Okada K. 1961. Thermal study of some birnessite. — *J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. and Econ. Geologists*, v. 46.
- Petterson H. 1943. Manganese nodules and chronology of the sea floor. — *Medd. Oceanogr. Inst. Göteborg*, v. 6.
- Petterson H. 1945. Iron and manganese on the ocean floor. — *Medd. Oceanogr. Inst. Göteborg*, v. 7.
- Price N.B. 1967. Some geochemical observations on manganese-iron oxide nodules from different depth environments. — *Marine Geol.*, v. 5.
- Price N.B., Calvert S.E. 1970. Compositional variation in Pacific Ocean ferromanganese nodules and its relationship to sediment-accumulation rates. — *Marine Geol.*, v. 9, N 3.
- Ramsdell L.S. 1942. The unit cell of cryptomelane. — *Amer. Mineralogist*, v. 27, N 9.
- Richmond W.A., Fleisher M. 1942. Cryptomelane, a new name for the commonest of the "psilomelane" minerals. — *Amer. Mineralogist*, v. 27, N 9.
- Riley Y.P., Sinhaseni P. 1958. Chemical composition of three manganese nodules from the Pacific Ocean. — *J. Marine Res.*, v. 17.
- Sano M., Masubara J. 1970. Some aspects of the distribution of the elements in manganese nodules and their relation with mineralogical composition. — *Mining and Metallurg. Assoc.*, v. 17, N 3.
- Sasaki K., Ito K. 1959. The improved method of adding metal ions in the solution to determine available oxygen in manganese dioxide by oxalate. — *J. Electrochem. Soc. Japan*, v. 27, N 4.
- Strážec J.A., Horen A., Ross M., Warsaw C.N. 1960. Studies of the manganese oxides, 4, Todorokite. — *Amer. Mineralogist*, v. 45.
- Wadsley A.D. 1952. Role of water in the structure of psilomelane $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Mn}_5\text{O}_{10}$. — *Nature*, v. 170, N 4336.
- Wadsley A.D. 1953. The crystal structure of psilomelane $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Mn}_5\text{O}_{10}$. — *Acta crystallogr.*, v. 6.
- Watanabe S. 1960a. Determination of Fe^{2+} and Fe^{3+} oxides in Mn^{3+} and Mn^{4+} oxides presence. — *J. Japan Inst. Metals*, v. 24, N 7.
- Watanabe S. 1960b. Determination of the oxygen in manganese and manganous ores. — *J. Japan Inst. Metals*, v. 24, N 7.
- Wedepohl K.H. 1960. Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantik. — *Geochim et cosmochim. acta*, v. 18, N 3/4.
- Wollan E.O., Koehler W.C. 1955. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of Perovskite type compounds $(1-x)\text{La}, x.\text{Ca MnO}_3$. — *Phys. Rev.*, v. 100, N 2.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Общая характеристика марганцевых руд Никопольского бассейна и железо-марганцевых конкреций Тихого океана.	5
Глава II. Краткий обзор предыдущих исследований минералогии и химии марганца.	15
Глава III. Методы исследования минерального состава марганцевых руд .	20
Глава IV. Исследование минерального состава марганцевых руд Никопольского бассейна.	51
Глава V. Исследование минерального состава железо-марганцевых конкреций Тихого океана.	71
Заключение.	87

CONTENTS

Introduction	3
Chapter I. General characteristics of manganese ores of the Nikopol basin and of iron-manganese nodules of the Pacific Ocean.	5
Chapter II. A brief review of previous studies on manganese mineralogy and chemistry.	15
Chapter III. Research methods of the mineral composition of manganese ores. .	20
Chapter IV. The mineral composition of manganese ores of the Nikopol basin. .	51
Chapter V. The mineral composition of iron-manganese nodules of the Pacific Ocean.	71
Conclusions.	87

Елена Сергеевна Базилевская

**ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МАРГАНЦЕВЫХ РУД**

(Никольский бассейн и конкреции Тихого океана)

Утверждено к печати Ордена Трудового Красного
Знамени Геологическим институтом

Редактор издательства Р.Л.Мишина
Художественный редактор В.А.Чернецов
Технический редактор Г.В.Лазарева

Подписано к печати 30/ XII - 75 г. Т - 19548

Усл.печ.л. 8,4. Уч.-изд.л. 8,7

Формат 70 x 108 1/16. Бумага офсетная №1

Тираж 800 экз. Тш. зак. 753

Цена 87 коп.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП,
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
1-я типография издательства "Наука".
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

87 коп.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»