

МАНГАНИТ И ПИРОЛУЗИТОВИ ПСЕВДОМОРФОЗИ ПО МАНГАНИТ ОТ НАХОДИЩЕ КРЕМИКОВЦИ

Маргарита Василева, Калин Русков

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София 1700
E-mail: marvas@mgu.bg; rouskov@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Наличие на манганит е установено в най-ниските нива на окислителната зона в находище Кремиковци, в преходните нива между лимонитите и първичните мангансидеритови руди. Манганитът асоциира с Fe и Mn оксиди и хидроксиди (гьотит, вторичен хематит, лепидокрокит, романешит, минерални фази от изоструктурната серия криптомелан-холандит-коронадит, нсутит), барит и др. Минералът се образува при известен недостиг на кислород, съдържа манган под формата на Mn^{3+} , в окислителни условия е нестабилен и се замества от пиролузит. На места в лимонитите са установени пиролузитови псевдоморфози по манганит, представени от агрегати от призматични, удължени по оста с кристали с ромбичен облик, с характерна щриховка и микропукнатини II (010). За изучаване на морфоложките и структурни особености, химизма, термичното поведение и спектроскопските характеристики на манганита и пиролузитовите псевдоморфози по манганит, са проведени СЕМ, микроскопски изследвания в отразена светлина, рентгеноструктурни и количествени химични анализи, ДТА – анализи, ИЧС и др. Коментирани са различните форми на срещане на пиролузита – първичен и вторичен, и фината структурна нееднородност на вторичния пиролузит, образуван при окислението на манганит.

MANGANITE AND PYROLUSITE PSEUDOMORPHS AFTER MANGANITE CRYSTALS FROM KREMIKOVTSI DEPOSIT

Margarita Vassileva, Kalin Ruskov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia 1700
marvas@mgu.bg; rouskov@mgu.bg

ABSTRACT. Manganite is detected in the transition zone between the limonites and the primary Mn-siderite ores from the deeper levels of the oxidizing zone of the Kremikovtsi deposit. The mineral associates with Fe and Mn oxides and hydroxides (goethite, secondary hematite, lepidocrocite, romanechite, isostructural minerals cryptomelane-hollandite-coronadite, nsutite), barite, and others. The manganite is formed in some deficit of oxygen and contains Mn^{3+} . It is unstable in the oxidizing zone and it is often replaced by pyrolusite. Pyrolusite pseudomorphs after manganite are observed at places within the limonite ores. The aggregates are set up of prismatic crystals with orthorhombic habit elongated along the c axis and characteristic streaks and fine microcracks parallel to (010). The morphology, structural features, chemical composition, thermal behaviour and IRS-characteristic of manganite and pyrolusite pseudomorphs after manganite crystals are studied by standard procedures, including SEM, reflected light microscopy, XRD, quantitative chemical analyses, DTA, IRS and other analyses. In the present study are discussed the various forms of pyrolusite - primary and secondary, as well as the fine structural inhomogeneity of the secondary pyrolusite, which is formed as an oxidation product of manganite.

Въведение

Наличие на манганит, образуван в началния стадий от формиране на зоната на супергенеза в находище Кремиковци, бе установено в лимонитите от хоризонт 460 в експлоатационната кариера на рудника, в най-ниските нива на окислителната зона, на границата с първичните мангансидеритови руди. На места сред лимонитите са наблюдавани агрегати от призматични пиролузитови кристали, представляващи псевдоморфози по манганит. Обект на изследвания в настоящата работа са манганитът и пиролузитовите псевдоморфози по манганит от находището, с цел детайлна минераложка характеристика на двете фази, изясняване на парагенетичните взаимоотношения и условията на образуването им. Извършени са изследвания за изучаване на морфоложките и структурните особености, химизма, фазовите превръщания и спектроскопските характеристики на минералите. Коментирани са различните форми на

срещане на пиролузита и фината структурна нееднородност на вторичния пиролузит, образуващ псевдоморфози по манганит.

Независимо от обстоятелството, че пиролузитът (β – MnO_2) представлява най-широко разпространеният и основен руден минерал на мангана с важни промишлени приложения, литературните данни за съществуването в природни условия на два генетични типа пиролузит и за различните им характеристики, до голяма степен са непълни и (или) противоречиви. В по-старите литературни източници в миналото са описвани две разновидности на минерала, като в зависимост от хабитуса на индивидите (тетрагонален или псевдоромбичен) са използвани термините "полианит" или "пиролузит" (Рамдор, 1962; Минералы, Справочник, 1965 и др.). Някои автори като Potter and Rossman (1979), Rask and Buseck (1986), Amouric et al., (1991) обръщат специално внимание на двете форми на срещане на пиролузита: първичен – отложен чрез пряка кристализация от разтвори и вторичен – образуван чрез заместване на други манганови оксиди и

хидроксиди, главно на манганит. Вторичният пиролизит (псевдоморфози по манганит) се отличава от първичния със симетрия по-ниска от тетрагоналната, аномални оптични свойства, много ниска твърдост, високи адсорбционни свойства и химическа активност. Възможните причини за различията в морфоложките особености, химизма, структурната подреденост и физичните свойства на двата генетични типа пиролизит са разглеждани от сравнително малък брой изследователи (Yamada et al., 1986; Rask and Buseck, 1986; Amouric et al., 1991).

Окислителната зона заема над 2/3 от обема на находище Кремиковци и е формирана в резултат на супергенното изменение предимно на първичен мангансидерит, и в по-малка степен – на феродоломит-анкерит и сулфиди (Атанасов, 1977; Канурков, 1988). Образувана е в три последователни стадия на супергенеза – предплиоценски (окислителен), плиоценски (редукционен) и постплиоценски (окислителен). Лимонитите са съставени главно от Fe и Mn оксиди и хидроксиди – гьотит, вторичен хематит, лепидокрокит, романешит, минерали от изоструктурната серия криптомелан-холандит-коронадит, пиролизит, тодорокит, и в по-ограничено количество от – манганит, нсутит, халкофанит, рансиеит и др. (Запрянова и Стефанов, 1964; Даскалова и Радонова, 1970; Канурков, 1988; Василева, 1984, 1985, 1986; Василева и Смолъянинова, 1989, 1996; Атанасов и др., 1990). Като съпътстващи фази в лимонитите присъстват супергенни карбонати, сулфати, сулфиди и др., отложени в субредукционни условия, след покриването на окислените руди от водите на плиоценско езеро. Образуването на Fe и Mn оксиди и хидроксиди се извършва предимно през първия окислителен стадий, и в по-малка степен – през последния, който започва след оттеглянето на плиоценското езеро и продължава при съвременни условия и днес.

Материал и методика

Проведени са детайлни изследвания на манганит, пиролизитови псевдоморфози по манганит и съпътстващите ги Mn и Fe оксиди и хидроксиди от най-ниските нива на окислителната зона на находище Кремиковци, главно от хоризонт 460 в експлоатационната кариера на рудника. За изучаване на морфоложките, структурните особености, химизма, термичното поведение и спектроскопските характеристики на минералите са извършени наблюдения в сканиращ електронен микроскоп и в отразена светлина под микроскоп, рентгеноструктурни анализи, количествени химични и полуколичествени емисионни спектрални анализи, ДТА – анализи и ИЧС. Морфологията на манганита и пиролизитовите псевдоморфози по манганит, е изучавана под бинокулярен стереомикроскоп и с помощта на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM-35-CF във фирма “Евротест – контрол”, АД. Микроскопските изследвания в отразена светлина са проведени с микроскопи Amplival-pol-U и NU-2 на фирмата Karl-Zeiss, Jena. Рентгеноструктурните анализи на природен манганит, пиролизит и нагreti фази са извършени с апарат TUR-M-60 (камера с $d = 57,3$ mm) и дифрактометър ДРОН-1(CuK α лъчение, Ni филтър), в

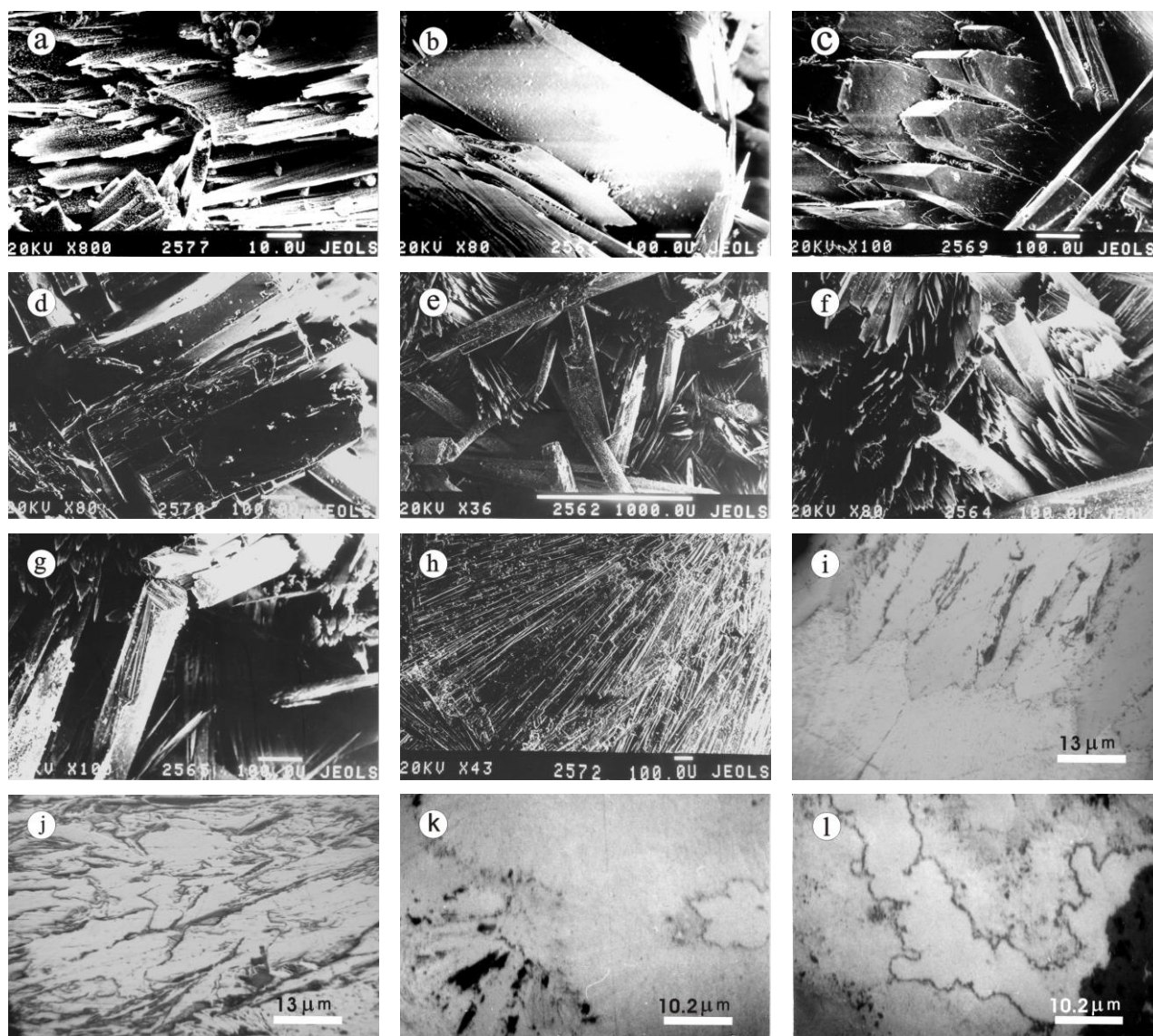
лабораторията по фазови методи и рентгеноструктурен анализ при МГУ “Св. Иван Рилски”. В същата лаборатория са заснети термограмите и инфрачервените спектри на минералите. ДТА-кривите на манганит са регистрирани на апаратура “Derivatograph” при следните условия: ДТА – 1/10, DTG – 1/10, G = 1500 mg, TG = 500 mg, скорост на нагряване 9°/min. Инфрачервената спектроскопия е осъществена с помощта на двулъчев инфрачервен спектрофотометър Specord 75 IR на фирмата Karl Zeiss. Спектрите са заснети в диапазона 400-3800 cm⁻¹, като са използвани призми съответно от KBr (400-700 cm⁻¹), NaCl (700-700 cm⁻¹) и LiF (2000-3800 cm⁻¹). Препаратите са подготвени по стандартната методика чрез пресоване под вакуум на стритото на прах анализирано мономинерално вещество в таблетка с KBr. Количествените химични и полуколичествени емисионни спектрални анализи на манганит, пиролизитови псевдоморфози по манганит и придружаващите ги минерални фази, са извършени в ЦНИЛ “Геохимия” към МГУ “Св. Иван Рилски”. Химичният състав на минералите е определян с използването на ICP-AAS анализ и класически химични методи.

Резултати и дискусия

Форми на срещане на манганита

За находки на манганит в находището се съобщава още от Запрянова и Стефанов (1964), които приемат, че минералът представлява съвременно образуване, изветрителен продукт по супергенен родохрозит и допускат присъствието и на ранен манганит, отложен в началния стадий от формирането на зоната на супергенеза, за сметка на окислението на първичен мангансидерит.

Наличие на ранен манганит бе установено в най-ниските нива на окислителната зона, в лимонитите от хоризонт 460 в експлоатационната кариера на рудник Кремиковци. Лимонитите имат тъмен до черен цвят, шуплеста и кавернозна текстура и са образувани в резултат на окислението и прякото заместване “in situ” на първичен мангансидерит. Съставени са предимно от Fe и Mn оксиди и хидроксиди (плътен и влакнест гьотит, вторичен хематит, лепидокрокит, романешит, минерали от изоструктурната серия криптомелан-холандит-коронадит, нсутит). В тях се наблюдават жили, прожилки, гнезда и импрегнации от барит, а на места – прожилки и овални по форма образувания от илит. Манганитът е отложен чрез заместване или чрез запълване на кухини и пукнатини. Минералът облицова стените на шупли, кухини и празнини в лимонитите или образува в тях отделни прожилки и участъци с неправилна морфология, с големина до 4-5 cm. На места включения и прожилки от манганит се установяват в барита, присъстващ сред лимонитите. Прожилките често показват зонален строеж. Симетрично от двете им страни в посока от контакта с лимонитите (или барита) към централната част, се наблюдават тънки романешитови слоеве, върху които нарастват грубозърнести манганитови агрегати, а в централната част в някои случаи остава незапълнена, линейно изтеглена кухина. Манганитът се наблюдава и като компонент на коломорфни образувания, в които алтернира със слоеве от финовлакнест романешит.



Фиг. 1. Микрофотографии на манганит от находище Кремиковци в СЕМ (а – h) и в отразена светлина под микроскоп, N II (i – l): а) Призматични манганитови индивиди с ясно изразена щриховка II на с оста ; b, c, d) Плочести манганитови кристали; e, f, g) Стълбчести, прътести манганитови индивиди; h) Иглести манганитови агрегати. Маркери – а) – 10 μm ; b, c, d, f, g, h) – 100 μm ; e) – 1000 μm . i) Призматични манганитови индивиди в асоциация с финовлакнест романешит; j) Люспести манганитови агрегати; k) Нарастване на манганитови агрегати върху финовлакнест романешит с включения от нсутит; l) Нарастване на манганит върху кант от нсутит, отложен върху барит.

С голямо разнообразие в морфологията се характеризира отложенията в празнини, шупли и кухини в лимонитите манганит. Често в едни и същи образци от лимонитите, манганитът се наблюдава под формата на агрегати от призматични по [001] индивиди, тънко до дебелоплочести кристали (фиг. 1 а, b, c, d), прътести, стълбчести индивиди, срастъци и агрегати (фиг. 1 e, f, g), груборадиалнолъчести, иглести до влакнести образувания (фиг. 1 h). При изучаване морфологията на минерала с помощта на СЕМ, върху призматичните удължени по оста с манганитови индивиди се установява ясно изразена щриховка, паралелна на удължението им (фиг. 1 а).

Манганитът има стоманеносив цвят и полуметален блясък. Цветът на чертата и праха на минерала е тъмнокафявочервен. В отразена светлина под микроскоп манганитът е сив, с отчетливо двуотражение, силно анизотропен. Показва червенокафяви вътрешни рефлексии.

Образува агрегати от призматични, люспести, радиалнолъчести, иглести до влакнести индивиди (фиг. 1 i, j). Големината на отделните индивиди на места достига до над 1 cm. В изследваните микроскопски препарати минералът асоциира с гьотит, лепидокрокит, вторичен хематит, романешит, криptomелан-холандит, нсутит, барит. В някои препарати се наблюдава нарастване на манганит върху тънки кантове от нсутит, отложени върху окислен сидерит или барит, а на места манганитът включва дендритовидни нсутитови агрегати (фиг. 1 l). Дендритовидните нсутитови агрегати често служат като център, върху който се развиват типични сферолитови кори от влакнест романешит (фиг. 1 k). Обикновено манганитът тясно асоциира с романешит и представлява по-късно образувание, но се установяват и коломорфни агрегати с ритмично, неколкратно редуване на двата минерала. В манганитовите агрегати на места се наблюдава супергенен пирит, отложен в междузърновите

пространства на отделните призматични и иглести индивиди, по микропукнатини или на граничната повърхност, на контакта между слоеве от романешит и манганит. Супергенен пирит се наблюдава също в пори и празнини в асоциация с минерала плътен гьотит. Присъствието на по-късен, супергенен, плиоценски пирит в изследваните минерални образувания, дава основание възрастта им да бъде определена еднозначно като предплиоценска.

Химичен състав

Данните от проведените химични изследвания показват, че съставът на манганита от находище Кремиковци е близък до теоретичния. В анализирания минерал се установява присъствие на следните компоненти: Mn_2O_3 – 88,29 тегл. %; H_2O – 10,83 тегл. %; SiO_2 – 0,39 тегл. %; CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , SO_3 – < 0,10 тегл.%; Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 – < 0,05 тегл. %. Наличието на SiO_2 вероятно е свързано с механичен примес (микровключения) от кварц. Тривалентното състояние на мангана в изследваната фаза

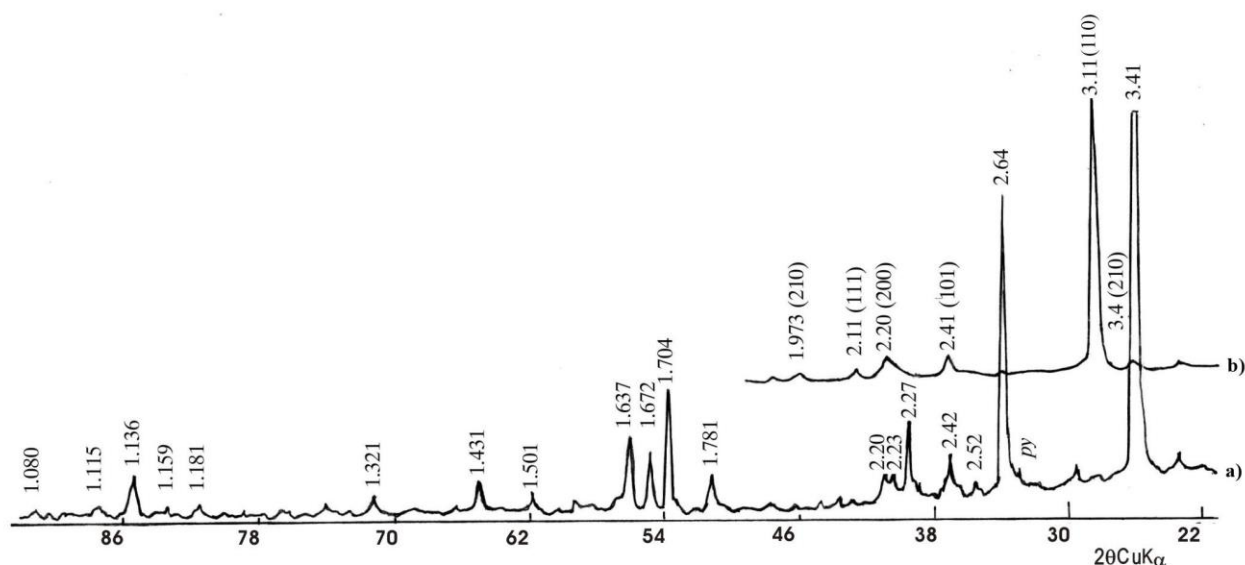
предопределя ограничената възможност за структурни примеси в минерала, от които е допустимо участието на Fe^{3+} . Манганитът се характеризира с леко повишени съдържания на Ag (0,003 – 0,01 g/t), Zn (0,1%), Cu (0,05 – 0,07%), Pb (0,02%), Fe (0,03 – 0,07%) и сравнително ниски концентрации на други примесни елементи (табл. 1). Същите елементи-примеси са характерни и за пиролизитовите псевдоморфози по манганит, докато в асоциация с манганита романешит се установява наличие на Ag (до 0,1 g/t), Pb (до 0,7%) и Cu (до 0,1%). Проведените енергийно-дисперсни анализи, ТЕМ и електронна микродифракция показват, че повишените концентрации на оловото в романешита, в някои случаи над 8 тегл.%, се обуславят от финодисперсни включения от коронадит-холандит (Василева и Смолянинова, 1989). Данни за съдържанията на елементите-примеси в манганит, пиролизитови псевдоморфози по манганит и асоцииращ с манганита романешит са представени в табл.1.

Таблица 1

Полуколичествени емисионни спектрални анализи на манганит, пиролизитови псевдоморфози по манганит и романешит от находище Кремиковци

Обр.№	Съдържание (%)							
Елементи	6	21	12-а	13	7	7-а	20	21-а
Pb	0.02	0.02	0.02	0.07	0.3	0.03	0.015	0.7
Cu	0.07	0.05	0.05	0.07	0.07	0.05	0.02	0.1
Zn	0.1	0.1	0.1	0.2	0.003	0.005	-	0.03
Ag (g/t)	0.01	0.003	0.01	0.01	0.03	0.07	0.01	0.10
Ti	0.0003	0.0003	0.0005	0.0003	0.001	0.0007	0.0003	0.001
Ni	-	-	-	0.0001	-	-	-	-
Mo	-	-	-	0.0001	0.0005	0.0003	-	0.0001
Be	-	-	0.0002	0.0001	-	-	-	-
Fe	0.03	0.07	0.07	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05
Ca	0.03	0.02	0.03	0.05	>0.1	>0.1	>0.1	0.1
Mg	>0.003	>0.003	>0.003	>0.003	>0.003	>0.003	>0.003	>0.003
Ba	0.01	0.1	0.1	0.1	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0
Si	0.03-0.1	0.03-0.1	0.03-0.1	0.03-0.1	0.03-0.1	0.03-0.1	0.03-0.1	0.03-0.1

6, 21. манганит; 12-а, 13. пиролизит; 7, 7-а, 20, 21-а. романешит

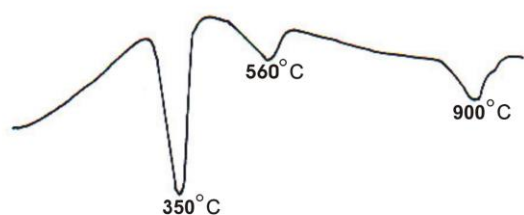


Фиг. 2. Дифрактограми на манганит (а) и нагрят до 300° С манганит (б) от находище Кремиковци; py – слаб рефлекс на супергенен пирит

Рентгенографска характеристика, термично поведение и спектроскопски особености на манганита

Резултатите от извършените **рентгеноструктурни анализи** показват, че праховите рентгенови данни на изследвания манганит от находището, съответстват на еталонните (PDF 41-1379). За изучаване фазовите трансформации на минерала са регистрирани дебаеграми и дифрактограми на нагрят до различни температури манганит. Дифрактограми на природен и нагрят до 300°C манганит от находище Кремиковци са представени на фиг. 2 а, в.

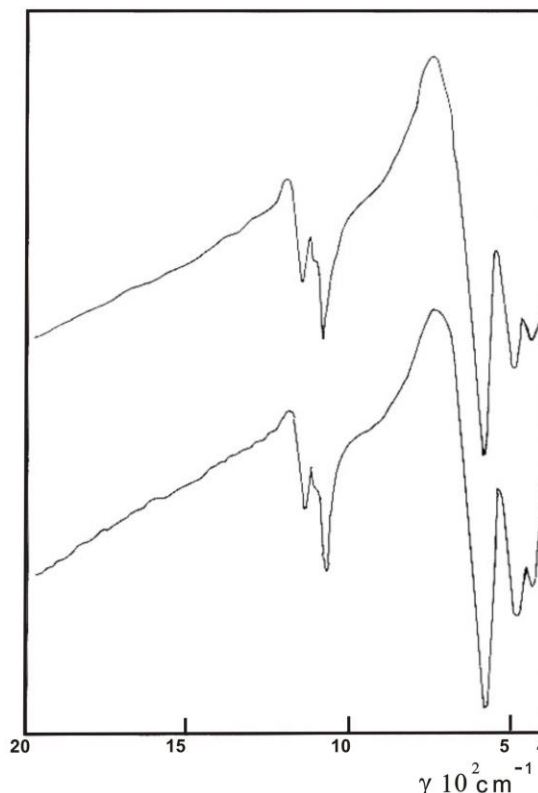
ДТА – кривата на манганит от находище Кремиковци (фиг. 3) е аналогична на публикуваните от някои автори термограми на минерала (Dasgupta, 1965; Минералы. Справочник, 1967; Иванова и др., 1974; Frenzel, 1980). Характеризира се с наличието на интензивен, остър ендоефект при 350°C и два ендоефекта при 560°C и 900°C. Първият ендоефект съответства на дехидратацията на манганита и образуването на пиролузит, а следващите ендоефекти при 560°C и 900°C са свързани с трансформацията на пиролузита съответно в Mn_2O_3 (биксбиит) и Mn_3O_4 (хаусманит) (Dasgupta, 1965; Frenzel, 1980).



Фиг. 3. ДТА-крива на манганит от находище Кремиковци

Литературните данни за термичното поведение на манганита не са еднозначни. В термограмите на минерала се установяват различия, изразени предимно в отсъствието или температурата на проява на втория ендоефект, съответстващ на фазовата трансформация $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$. Счита се, че върху температурата на фазовите превръщания при нагриването на минерала, оказват влияние редица фактори, като размер и морфология на минералните индивиди, чувствителност на използваната апаратура, условия на извършвания анализ – количество изследвано вещество, скорост на нагриване и др. (Dasgupta, 1965; Минералы, Справочник, 1967; Иванова и др., 1974; Frenzel, 1980). Вариациите в температурата на ендоефектите в ДТА – кривите на различните морфоложки разновидности манганит (еднокристален, зърнест, иглест, влакнест, прашести агрегати) могат да бъдат обусловени от различния размер на отделните микрокристали, тъй-като с намаляване размера на манганитовите частици силно нараства относителната повърхност и химическата активност на фазата, което влияе върху температурата на фазовите преходи. Според Rask and Buseck (1986) трансформацията $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ при нагриването на манганита се осъществява посредством междинна фаза Mn_5O_8 , която започва да се образува при температура над 300°C под

формата на микропрораствания в пиролузита. Тази фаза е диагностицирана с HRTEM и електронна микродифракция, но не е установявана в природни образци. Експерименталните изследвания, проведени върху отделни монокристали показват, че при нагриването на манганита трансформацията в пиролузит се извършва топотаксично, като се съхранява ориентацията на кристалографските оси на изходния минерал (Dasgupta, 1965; Champness, 1971, Kohler et al., 1997). Според Kohler et al. (1997) пиролузитът, получен в резултат на нагриване на манганит до температура 300°C е структурно неподреден, псевдотетрагонален, със следните параметри на елементарната клетка (Å): $a_0 = 4,409$; $b_0 = 4,421$; $c_0 = 2,871$. Подобни са резултатите и от проведените настоящи изследвания върху фазовите превръщания на минерала. Регистрираните дебаеграми и дифрактограми (фиг. 2в) на нагрят до температура 300°C манганит от находище Кремиковци, показват уширени, дифузни рефлексии и потвърждават образуването на структурно неподреден пиролузит. При изучаване с ТЕМ на такъв пиролузит, образуван за сметка на нагрят манганит, както и на природни пиролузитови псевдоморфози по манганит, Champness (1971) наблюдава наличието на щриховка и многобройни, линейно удължени ламеларни пори с големина около 85 Å, паралелни на (010). По-късно с помощта на електронна микроскопия с висока разрешителна способност (HRTEM) присъствието на щриховка, ламеларни прораствания, удължени пори, празнини и микропукнатини успоредни на оста с в пиролузитови псевдоморфози по манганит е установено и от други изследователи (Yamada et al., 1986; Rask and Buseck, 1986; Amouric et al., 1991). С тези микроструктурни особености вероятно са свързани и някои аномални характеристики на вторичния пиролузит.



Фиг. 4. ИЧС на манганит от находище Кремиковци

Инфракчервените спектри на манганита от находище Кремиковци (фиг. 4) са много близки до еталонните спектри на манганит от класическото находище Илфелд, Харц, Германия (Минералы, Справочник, 1967; Agiorgitis, 1969; Frenzel, 1980) и от Калахари, Ю. Африка (Kohler et al., 1997). В регистрираните спектри се наблюдават 3 интензивни ивици на поглъщане в нискофотонната област, с максимуми съответно при 447, 496 и 595 cm^{-1} , две силни ивици при 1083 и 1149 cm^{-1} и по-слабо изразена ивица при 1115 cm^{-1} в среднофотонната област. Тези абсорбционни ивици са много характерни за минерала (Минералы, Справочник, 1967; Agiorgitis, 1969; Frenzel, 1980). В сравнение с инфракчервения спектър на манганит, публикуван от Kohler et al. (1997), в спектрите на изследваната минерална фаза диагностичните ивици са изявиени при малко по-ниски честоти, вероятно поради по-ниската чувствителност и точност на използваната апаратура.

Пиролузитови псевдоморфози по манганит

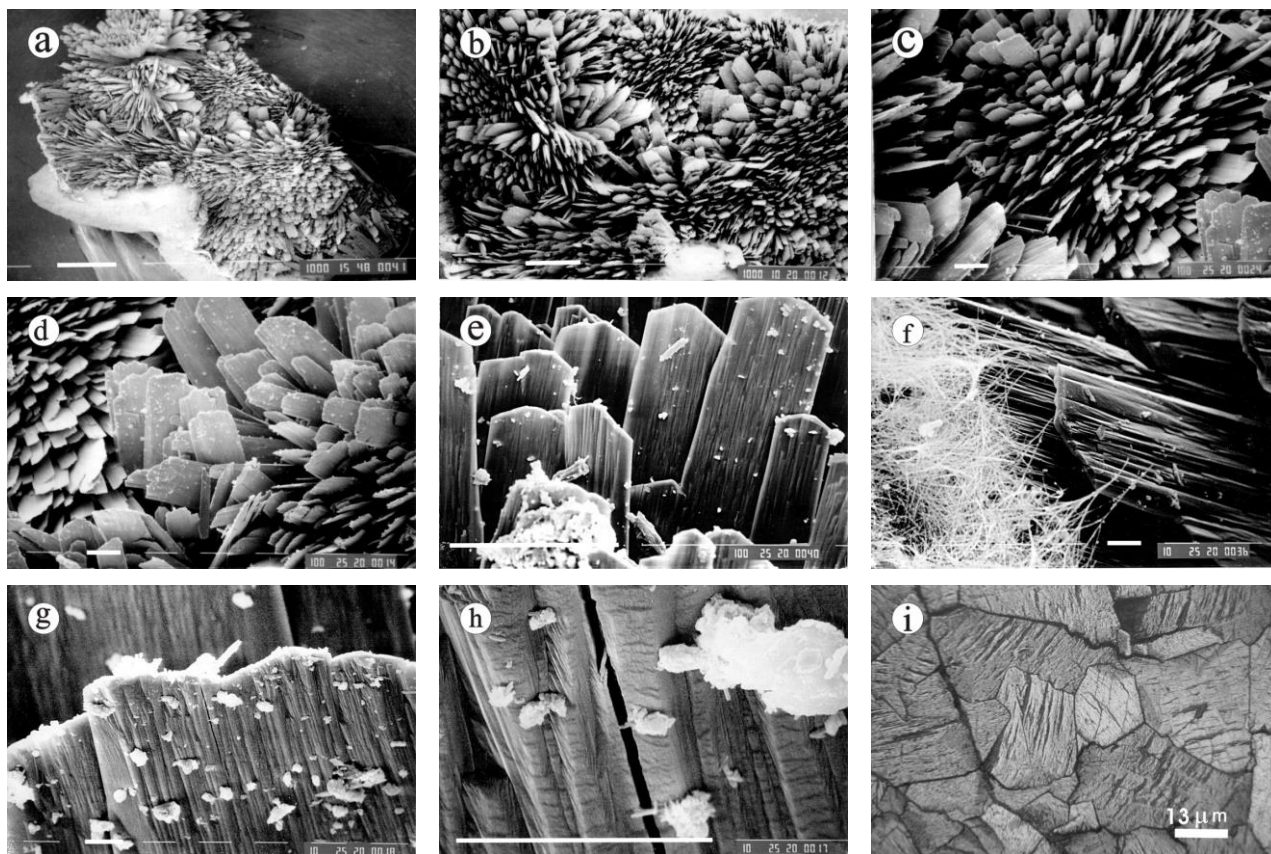
Манганитът съдържа манган под формата на Mn^{3+} и е образуван при известен недостиг на кислород в началния стадий от формирането на зоната на супергенеза в находище Кремиковци. В окислителни условия минералът е нестабилен и се замества от пиролузит. В лимонитите от находището на места се срещат пиролузитови псевдоморфози по манганит, най-често представени от агрегати от призматични, удължени по оста с пиролузитови кристали с ромбичен хабитус (Фиг. 5 а, b, c, d). При изучаване на морфологията им с помощта на СЕМ, върху пиролузитовите индивиди се наблюдава ясно изразена шриховка, а при по-големи увеличения и микропукнатини, успоредни на (010) (фиг. 5 е, f, g, h). Пукнатини на свиване II (010) се наблюдават в пиролузитовите агрегати и при изследване на микроскопски препарати в отразена светлина (фиг. 5 i). Според редица изследователи (Champness, 1971; Frenzel, 1980; Yamada et al., 1986; Rask and Buseck, 1986; Amouric et al., 1991) тези микропукнатини са много характерни и с диагностично значение за пиролузитовите псевдоморфози по манганит.

В литературните източници се отбелязва, че преходът на манганита ($\gamma\text{-MnOOH}$) в пиролузит ($\beta\text{-MnO}_2$) се извършва топотаксично, като се запазва ориентацията на кристалографските оси, параметрите a_0 и c_0 практически не се променят, докато по направление на оста c се извършва свиване с 15–16% (Strunz, 1943 – по Frenzel, 1980; Rask and Buseck, 1986; Kohler et al., 1997). Характерните за пиролузитовите псевдоморфози по манганит микропукнатини II (010) могат да бъдат резултат от свиването по оста c на манганита при прехода $\text{Mn}^{3+}\text{OOH} \rightarrow \text{Mn}^{4+}\text{O}_2$ или е възможно да представляват реликтова, унаследена от замествания минерал свършена цепителност. Наличието на ламеларни пори и празнини с размери до няколко стотин nm, както и на микропукнатини с широчина 200–300 Å, разположени паралелно на оста c е наблюдавано с помощта на TEM и HRTEM в пиролузитовите псевдоморфози по манганит (Champness, 1971; Yamada et al., 1986; Rask and Buseck, 1986; Amouric et al., 1991). Според Yamada et al. (1986) микропразнините и порите съставляват около 12% от обема на вторичните пиролузитови кристали. Това обстоятелство води до силно нарастване на относителната повърхност, адсорбционните

свойства и химическата активност на минерала и следва да се отчита, като се имат предвид важните промишлени приложения на пиролузита не само в черната металургия, производството на бои и др., а също и използването му като катализатор.

Проведените през последните двадесетина години детайлни изследвания с помощта на HRTEM показват наличието на фина структурна нееднородност в пиролузитовите псевдоморфози по манганит (Yamada et al., 1986; Rask and Buseck, 1986; Amouric et al., 1991). В тях се установяват домени с фини, линейно ориентирани микропрораствания от друга Mn-оксидна фаза, чийто състав е дискуссионен. Според различните автори, тази фаза е представена от рамсделит (Yamada et al., 1986), Mn_5O_8 (Rask and Buseck, 1986), $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ или $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (Amouric et al., 1991). Според Rask and Buseck (1986) трансформацията на манганита в пиролузит в зоните на супергенеза може да бъде изразена със следната реакция: $4\text{Mn}^{3+}\text{OOH} + \text{O}_2 = 4\text{Mn}^{4+}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Същите автори считат, че освен образуване на вторичен пиролузит, при разлагането на манганита се извършва отлагане и на фазата Mn_5O_8 , съгласно реакцията: $20\text{Mn}^{3+}\text{OOH} + \text{O}_2 = 4\text{Mn}^{2+}_2\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_8 + 10\text{H}_2\text{O}$. Допуска се едновременното протичане на двете реакции, като количеството на новообразуваната фаза Mn_5O_8 е в пряка зависимост от локалните вариации във фугитивността на кислорода, но се влияе и от други фактори, като размер на минералните зърна и др. Доколкото фазата Mn_5O_8 е диагностицирана само при HRTEM изследвания, посочените по-горе автори считат, че нейното съществуване в природни условия се нуждае от потвърждение. При изучаване на манганит-пиролузитови агрегати с HRTEM, Amouric et al. (1991) установяват във вторичния пиролузит ориентирани, ламеларни прораствания от $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ или $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Тъй-като фазата $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ е получавана само по експериментален път при нагряване на MnOOH във вакуум, посочените автори предполагат, че във вторичния пиролузит е по-вероятно присъствието на микропрораствания от $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (хаусманит). Хаусманитът предхожда образуването на манганит и се отлага в зоните на супергенеза, като междинна фаза при окислението на Mn-съдържащи карбонати.

Структурни изследвания на пиролузитови псевдоморфози по манганит. Въпросът за съществуването в природни условия на два генетични типа пиролузит, представляващи същевременно и два различни структурни типа $\beta\text{-MnO}_2$ е дискутиран в литературата. Някои автори разграничават две форми на срещане на пиролузита: първичен – отложен чрез пряка кристализация от разтвори и вторичен – образуван чрез заместване на други манганови оксиди и хидроксиди, предимно на манганит (Potter and Rossman, 1979; Rask and Buseck, 1986; Amouric et al., 1991). Първичният пиролузит притежава тетрагонална, рутилов тип структура, пространствена група $P4_2/mnm$, характеризира се с висока твърдост, съизмерима с тази на кварца (до 6,5–7 по Моос) и има твърде ограничено разпространение. Описван е от Strunz (1943) с наименованието “полианит” като отделен, самостоятелен минерален вид (по Rask and Buseck, 1986).



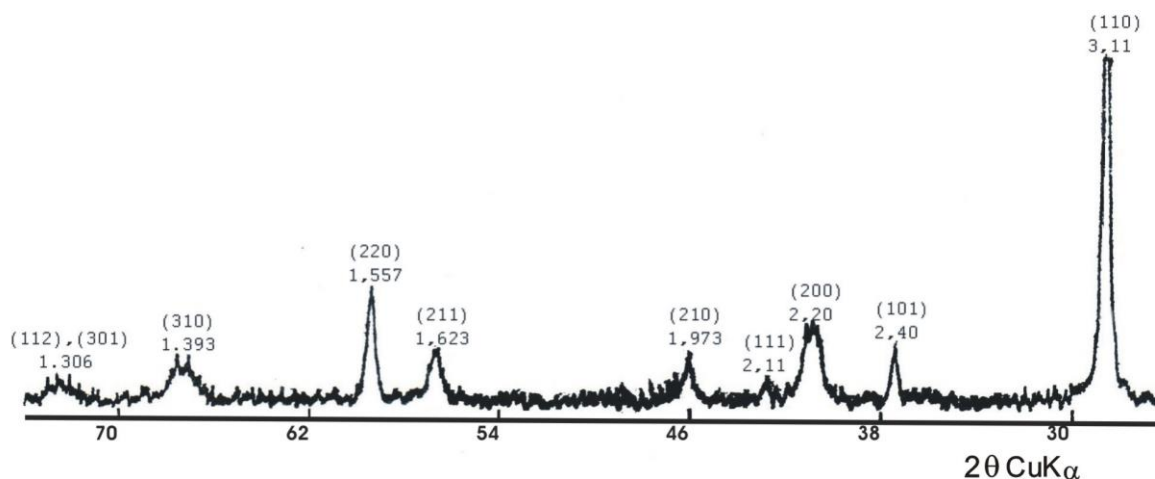
Фиг. 5. Микрофотографии на пиролюзитови псевдоморфози по манганит в CEM (a - h) и в отразена светлина под микроскоп, N II (i) : a, b, c, d) агрегати от призматични, удължени по оста с пиролюзитови индивиди; e, f, g) призматични пиролюзитови кристали с ясно изразена щриховка, паралелна на (010); h) микропукнатини и щриховка, паралелни на (010) в пиролюзитов кристал; маркери – a, b) – 1mm; c, d, e) – 100 μm ; f, g, h) – 10 μm ; i) агрегати от пиролюзитови индивиди с пукнатини на свиване, паралелни на (010)

Много по-широко разпространение има вторичният пиролюзит, образуващ псевдоморфози по манганит. Минералът показва симетрия по-ниска от тетрагоналната, аномални оптични свойства, много ниска твърдост (до 1,5), повишени адсорбционни свойства и химическа активност и често е хидратиран. Въз основа на уширието и разцепването на някои линии в праховите дебаеграми на вторичен пиролюзит De Wolf (1959) и Potter and Rossman (1979) допускат съществуването на ромбична модификация на минерала. Детайлните структурни изследвания проведени от Yoshino et al. (1992), Kikuchi et al. (1994) върху монокристален вторичен пиролюзит от Имини, Маракеш (Мароко), показват, че той е ромбичен, с марказитов тип структура (пространствена група $R\bar{3}m$). В изследвания пиролюзит се установява същата структурна деформация на октаедрите MnO_6 , както характерната за манганита Ян-Телерова деформация, свързана с наличието в октаедрите на Mn^{3+} . Съгласно публикувания от Kikuchi et al. (1994) хипотетичен модел на ромбичен пиролюзит, минералът е хидратиран, освен Mn^{4+} съдържа и Mn^{3+} . Деформацията на структурата до ромбична се дължи на присъствието в интерстициите между октаедрите MnO_6 на протони H^+ , образуващи йони OH^- . В изследвания пиролюзит се съдържа до 1-2% H_2O и неговият състав може да бъде представен с формулата $\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_x\text{H}_x\text{O}_2$. Според структурния модел, разработен от Balachandran et al. (2003), в синтетичните и природни Mn диоксиди, включително в пиролюзитите с нестехиометричен състав, се съдържат ваканции от Mn катиони, компенсирани от внедряването на H^+ под формата на йони OH^- .

Анализът на литературните данни, както и на тези от проведените изследвания показва, че за разлика от първичния пиролюзит ($\beta\text{-MnO}_2$), характеризиращ се със стехиометричен състав и подредена структура, вторичният се отличава с нестехиометричен състав, често е хидратиран и има неопределена структура. В дебаеграмите и дифрактограмите на пиролюзита от находището се установява уширение и разцепване на някои от рефлексите, свидетелстващо за структурна неопределеност (фиг. 6).

Заклучение

Присъствието на манганит в находище Кремиковци е характерно за най-ниските нива на окислителната зона, за преходните нива между първичните мангансидеритови руди и лимонитите. Минералът е образуван в началния стадий от формирането на зоната на супергенеза, в резултат на окислението на мангансидерит и се среща в асоциация с Fe и Mn оксиди и хидроксида – гьотит, вторичен хематит, лепидокрокит, романешит, минерали от изоструктурната серия криптомелан-холандит-коронадит, нсутит и др. Отлага се чрез заместване или по стените на кухини, празнини и пукнатини в лимонитите. На места в манганитовите прожилки, образувани чрез запълване на пукнатини, се наблюдава последователното отлагане на нсутит $\rightarrow$ романешит $\rightarrow$ манганит, свидетелстващо за локални вариации в състава на минералообразуващите разтвори, при намаляваща активност на кислорода.



Фиг. 6. Дифрактограма на вторичен пиролизит (псевдоморфоза по манганит) от находище Кремиковци

Нсутитът е сравнително рядък минерал, но е диагностиран и при предишни изследвания, в по-късни генерации, като компонент на коломорфни и сталактитовидни криптомеланови и криптомелан-холандитови агрегати, отложени в кухини в лимонитите (Василева, 1985). Наличието на места в манганитовите агрегати на включения от супергенен, плиоценски пирит, дава основание възрастта им да бъде определена еднозначно като предплиоценска. Съвременни образувания от по-късен манганит, изветрителен продукт по супергенен родохрозит, представени в незначителни количества, са установявани в миналото от Запрянова и Стефанов (1964).

Манганитът се образува при известен недостиг на кислород, в окислителната зона е нестабилен и се замества от пиролизит. Пиролизитовите псевдоморфози по манганит са представени от призматични, удължени по оста с кристали с псевдоромбичен хабитус, с характерни микроструктурни особености – наличие на шриховка и микропукнатини, паралелни на удължението им. За разлика от първичния пиролизит (β - MnO_2), който има стехиометричен състав и подредена структура, вторичният пиролизит се отличава с фина структурна нееднородност. Според Yamada et al. (1986) наличието на микропукнатини, микропразнини и пори, съставляващи около 12% от обема на вторичните пиролизитовите кристали, предопределя много ниската им твърдост, както и високите адсорбционни свойства и химическа активност.

Литература

Атанасов, В. 1977. Особенности на полиметалната минерализация в находище Кремиковци. – В: *Проблеми на комплексното използване на кремиковската руда. IV нац. конф. по черна металургия*, С., т. 1, 20-32.

Атанасов, В., М. Василева, Л. Андреева. 1990. Халкофанит от находище Кремиковци. – *Год. ВМГИ*, 36, 1, 49-54

Василева, М. 1984. Романешит от находище Кремиковци. – *Год. ВМГИ*, 30, 2, 191-204.

Василева, М. 1985. Криптомелан и нсутит от находище Кремиковци. – *Год. ВМГИ*, 31, 2, 143-155.

Василева, М. 1986. Нови данни за вторичните манганови минерали от находище Кремиковци. – *Год. ВМГИ*, 32, 2, 137-147.

Василева, М., В. Смольянинова. 1989. Особенности вторичных марганцевых окислов и гидроокислов из месторождения Кремиковци. – *Тезисы докладов XIV конгресса КБГА*, 1.1, 2-4, С.

Василева, М., В. Смольянинова. 1996. Тодорокит с $a_0 = 24.38 \text{ \AA}$ и неопределена разновидност на минерала от находище Кремиковци. – *Год. МГУ*, 41, 1, 49-54.

Даскалова, Й., Т. Г. Радонова. 1970. Минералогия на окислителната зона от железорудното месторождение Кремиковци. – *Изв. ГИ, Сер. геохим., минер. и петрогр.*, 19, 141-164.

Запрянова, Н., Д. Стефанов. 1964. Характеристика на железните и манганови хидроокиси от окислителната зона на Кремиковското месторождение. – В: *Сборник в чест на акад. Йовчо См. Йовчев*, С., Техника, 495-517.

Канурков, Г. 1988. *Железгорудните находища в България*. С., Техника, 282 с.

Минералы. Справочник. Т. 2, Вып. 2. 1965. М., Наука, 341 с.

Минералы. Справочник. Т. 2, Вып. 3. 1967. М., Наука, 676 с.

Рамдор, П. 1962. *Рудные минералы и их сростаний*. М., ИЛ, 1131 с.

Agiorgitis, G. 1969. Über differential-thermoanalytische und infrarotspektroskopische Untersuchungen von Mangan-Mineralien. – *Tscherm. Miner. Petrogr. Mitt.*, 13, 273-283.

Amouric, M., S. Parc, D. Nahon. 1991. High resolution transmission electron microscopy study of Mn-oxyhydroxide transformations and accompanying phases in a laterite profile of Moanda, Gabon. – *Clays and Clay Miner.*, 39, 3, 254-263.

Balachandran, D., D. Morgan, G. Ceder, A. van de Walle. 2003. First-principles study of the structure of stoichiometric and Mn-deficient MnO_2 . – *J. Solid State Chem.*, 173, 462-475.

Champness, P. E. 1971. The transformation manganite $\rightarrow$ pyrolusite. – *Mineral. Mag.*, 38, 245-248.

Dasgupta, D. R. 1965. Oriented transformation of manganite during heat treatment. – *Mineral. Mag.*, 35, 131-139.

- De Wolff, P. M. 1959. Interpretation of some γ – MnO_2 diffraction patterns. – *Acta Crystallogr.*, 12, 341-345.
- Frenzel, G. 1980. The manganese ore minerals – In: *Geology and Geochemistry of Manganese* (Eds. Varentsov, I. M. and Gy Grasselly), Akademiai Kiado, Budapest, 25-157.
- Kikuchi, T., H. Miura, T. Yoshino. 1994. Orthorhombic distortion of pyrolusites. – *IMA, 16th General Meeting 1994, Pisa, Italy, Abstracts*, 203-204.
- Kohler, T., T. Armbruster, E. Libowitzky. 1997. Hydrogen bonding and Jahn-Teller distortion in groutite, α - MnOOH , and manganite, γ - MnOOH , and their relations to the manganese dioxides ramsdellite and pyrolusite. – *J. Solid State Chem.*, 133, 486-500.
- Potter, R. M., G. R. Rossman. 1979. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. – *Amer. Mineral.*, 64, 1199-1218.
- Rask, J. H., P. R. Buseck. 1986. Topotactic relations among pyrolusite, manganite, and Mn_5O_8 : A high-resolution transmission electron microscopy investigation. – *Amer. Mineral.*, 71, 805-814.
- Yamada, N., M. Ohmura, S. Horiuchi. 1986. Textures in natural pyrolusite, β - MnO_2 , examined by 1 MV HRTEM. – *Acta Cryst.*, B42, 58-61.
- Yoshino, T., H. Miura, Y. Hariya. 1992. Crystal structure of orthorhombic pyrolusite. – *29th. Int. Geol. Congress, Kyoto, 24 Aug.-3 Sept., 1992, Abstr., Vol. 1*, 216.

Препоръчана за публикуване от
Катедра "Геология и проучване на полезни изкопаеми", ГПФ