

КАЛЦИЕВ ФИЛОМАНГНАТ (РАНСИЕИТ) ОТ ЖЕЛЕЗОРУДНОТО 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 Са-филоманганат (рансиеит) е установено в лимонитите от железорудното находище Кремиковци и сред вместиращите орудяването карбонатни скали. Рансиеитът е наблюдаван в тясна асоциация с Fe и Mn оксиди и хидроксиди (гоетит, лепидокрокит, вторичен хематит, романешит, фази от изоструктурната серия криптомелан-холандит-коронадит, тодорокит и др.), супергенен калцит и барит. Проведени са СЕМ и ТЕМ, рудна микроскопия, рентгеноструктурни анализи, количествени рентгеноспектрални микроанализи и ИЧС, за изучаване на морфоложките особености, структурата, химизма и спектроскопските характеристики на рансиеита. Праховите рентгенови данни на изследваната фаза съответстват на еталонните (JCPDS 22-718). В някои от анализиранияте рансиеитови образци е установено присъствие на примес от тодорокит. Данните от извършените EMPA показват, че основните компоненти в рансиеита са представени от Mn и Ca, но се наблюдават известни вариации в съдържанието на Ca. Установяват се и повишени концентрации на Mg и Ba. Регистрираният ИЧС се съгласува добре с публикуваните в литературата спектри на рансиеит (Potter and Rossman, 1979) и се характеризира с присъствието на една основна ивица на поглъщане при 440-445 cm⁻¹, по-слабо изразена ивица при 505 cm⁻¹ и рамо при 685 cm⁻¹. В лимонитите от железорудното находище Кремиковци рансиеитът има супергенен произход. Минералът представлява късно образуване и най-вероятно е отложен през постплиоценския окислителен стадий от формирането на зоната на супергенеза.

CA-PHYLLOMANGANATE (RANCIEITE) FROM THE KREMIKOVTSI IRON DEPOSIT

Margarita Vassileva, Kalin Ruskov

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

ABSTRACT. Ca-phyllomanganate (rancieite) was detected in the limonites from the Kremikovtsi iron deposit, as well as within the host carbonate rocks. The mineral was found in an association with Fe and Mn oxides and hydroxides (goethite, lepidocrocite, secondary hematite, romanechite, phases from the isostructural series cryptomelane-hollandite-coronadite, todorokite and other), supergene calcite and barite. The morphology, structural features, chemical composition and spectroscopic characteristic of rancieite were studied by standard techniques including SEM, TEM, reflected light microscopy, XRD, EMPA and IRS. The powder-diffraction data correspond with the standards (JCPDS 22-178). Todorokite impurity phase is found in some of the analysed rancieite samples. Data from EMPA suggest that the main components in rancieite are presented by Mn and Ca, but some variations in the Ca content are observed. Enriched Mg and Ba content is found as well. The IR spectrum corresponds well to the rancieite spectra reported by Potter and Rossman, (1979). It is characterized by the presence of a main absorption band with maxima at 440 – 445 cm⁻¹, a secondary band at 505 cm⁻¹ and a shoulder at 685 cm⁻¹. Rancieite is of a secondary origin in the oxidation zone from the Kremikovtsi iron deposit. The mineral is formed at the end of mineralization process and most probably has been precipitated during the post Pliocene oxidation stage of the oxidation zone formation.

Въведение

Рансиеитът е недостатъчно добре изучен хидратиран Са-Mn оксид със състав, съответстващ на идеализираната формула (Ca,Mn)Mn₄O₉·3H₂O (Richmond et al., 1969) или Ca₂Mn₆⁴⁺O₁₄·6H₂O (Чухров и др., 1979). Минералът притежава слоиста структура, аналогична на бирнеситовата, основана на слоеве от съединени по страничните им ребра [MnO₆] октаедри, с разположени в междуслоевите катиони и молекули вода (Bardossy and Brindley, 1978; Potter and Rossman, 1979; Чухров и др., 1979; Ertl et al., 2005). Според Чухров и др., (1979), Post and Veblen, (1990) бирнеситовата структура е от халкофанитов тип, но се отличава с присъствието на неопределени вакансии в октаедричните слоеве, вида и позициите на междуслоевите катиони и молекулната вода. Бирнеситовата група минерали, означавани още като филоманганати, според Post (1999) включва

изоструктурните фази бирнесит, рансиеит и таканелит, чиито състав може да бъде изразен с общата формула (Na,Ca,Mn²⁺)Mn₇⁴⁺O₁₄·2,8H₂O. В природни условия са установени твърди разтвори на рансиеит с таканелит (Mn²⁺,Ca)Mn₄⁴⁺O₉·3H₂O, а неотдавна в Ю. Корея за пръв път е открит и Zn-аналог на рансиеита – минералът чимооит (Zn,Ca)Mn₄⁴⁺O₉·3,85H₂O (Kim, 1991, 1993, 2002).

Филоманганатите от бирнеситовата група се срещат в окислителните зони на Mn-съдържащи рудни находища, в океанските Fe-Mn конкреции и почвите, най-често под формата на криптокристални до финодисперсни образувания, което затруднява изучаването на кристалохимичните им особености. Базалното междуплоскостно разстояние d₀₀₁ на природните и синтетични фази от тази група е около 7Å, но показва известни вариации в зависимост от вида на

междуслоевите катиони и молекулната вода (Чухров и др., 1979; Chukhrov et al., 1980; Kim, 1991, 1993).

През последните десетина години се извършват интензивни изследвания на синтетични филоманганати от бирнеситов тип (включително и на химично и структурно модифицирани), тъй-като те представляват микропорести материали, с оглед съвременното им индустриално приложение като йонни и молекулни сита, йонообменници, сорбенти на тежки метали и радиоактивни елементи, катализатори, катоди и др. (Post, 1999; Feng et al., 1999). Синтезирани са 7Å филоманганати от рансиеитов тип, за изучаване приложимостта им като катоди за многократно зареждащи се литиеви батерии, за преносимите микроелектронни устройства (Leroux et al., 1995; Woo et al., 2003). Експерименталните изследвания, проведени от Duff et al. (1999), Bish et al. (2003) показват, че природният рансиеит е много добър селективен сорбент на Рu и има изключително важно значение, като компонент на геоложката среда, подходяща за депониране на високоактивни и дългоживущи радиоактивни отпадъци. Във връзка с изграждането на подземно хранилище за високоактивни отпадъци и отработено ядрено гориво в Yucca Mountain, Невада, САЩ, същите автори изучават вместиращите скали, представени от зеолитизирани риолитови туфи, съдържащи незначителни количества от смектити, Fe и Mn оксиди (рансиеит). Те установяват, че за разлика от зеолитите, които са сорбенти на краткосъживущите радионуклиди ^{137}Cs и ^{90}Sr , присъстващият в туфите рансиеит е селективен сорбент на дълго-живущите актиниди и представлява ефективна природна, геоложка бариера, възпрепятстваща миграцията им.

Две находки на рансиеит са установявани в страната ни - в окислителната зона на железорудното находище Кремиковци (Радонова и др., 1967; Василева, Русков, 2006) и в Източното Средногорие, в мангановата минерализация сред горнокредни вулканогенно-седиментни скали при с. Раклица, Карнобатско (Василева, Банушев, 1994; Banushev, Vassileva, 1994). Според някои автори (Радонова и др., 1967) описваната от Василев и др. (1959) първа находка на рансиеит в България от мангановите руди във Варненско е недостоверна, за което свидетелствуват приведените рентгенографски и термографски данни на тази фаза.

В находище Кремиковци рансиеитът е наблюдаван в миналото от Радонова и др., (1967) сред празнини и пукнатини в лимонитите. Присъствие на рансиеит и по-често на рансиеит с примеси от тодорокит, бе установено по-късно както сред лимонитите, така и сред вместиращите карбонатни скали от находището, сред по-високите хипсометрични нива в експлоатационната кариера на рудника (х-т 604). Лимонитите заемат над 2/3 от обема на находището и са образувани в резултат на супергенното изменение предимно на първичен мангансидерит, и в по-малка степен – на феродоломит-анкерит и сулфиди (Атанасов, 1977; Канурков, 1988). Формирани са през продължителен екзогенен етап, включващ два окислителни стадия (пред- и следплиоценски) и един редукционен (плиоценски) стадий. Съставени са главно от Fe и Mn оксиди и хидроксиди - гьотит, вторичен хематит, лепидокрокит, романешит, минерали от изоструктурната

серия криптомелан-холандит-коронадит, пиролизит, манганит, тодорокит и др. В лимонитите присъстват и супергенни карбонати, сулфати, сулфиди и др., отложени в субредукционни условия, при заливането на находището от водите на плиоценско езеро.

В настоящата работа се привеждат резултати от проведените изследвания за изучаване на морфоложките, структурните и спектроскопски особености и химизма на рансиеит от находище Кремиковци, с оглед получаване на по-пълна характеристика на минерала. Публикуваните в литературата данни за състава, физичните свойства, термичното поведение, спектроскопски и други особености на тази фаза, в някои случаи са непълни и (или) противоречиви, вследствие нехомогенността на минерала. Чухров и др. (1979) подчертават, че в много от литературните източници, включително и за рансиеита от класическото находище в Рансие, Франция (Perseil, 1967), с наименованието "рансиеит" са описвани нееднородни минерални агрегати, представляващи най-често механични смеси на рансиеит с тодорокит или на тодорокит с други фази.

Материал и методика

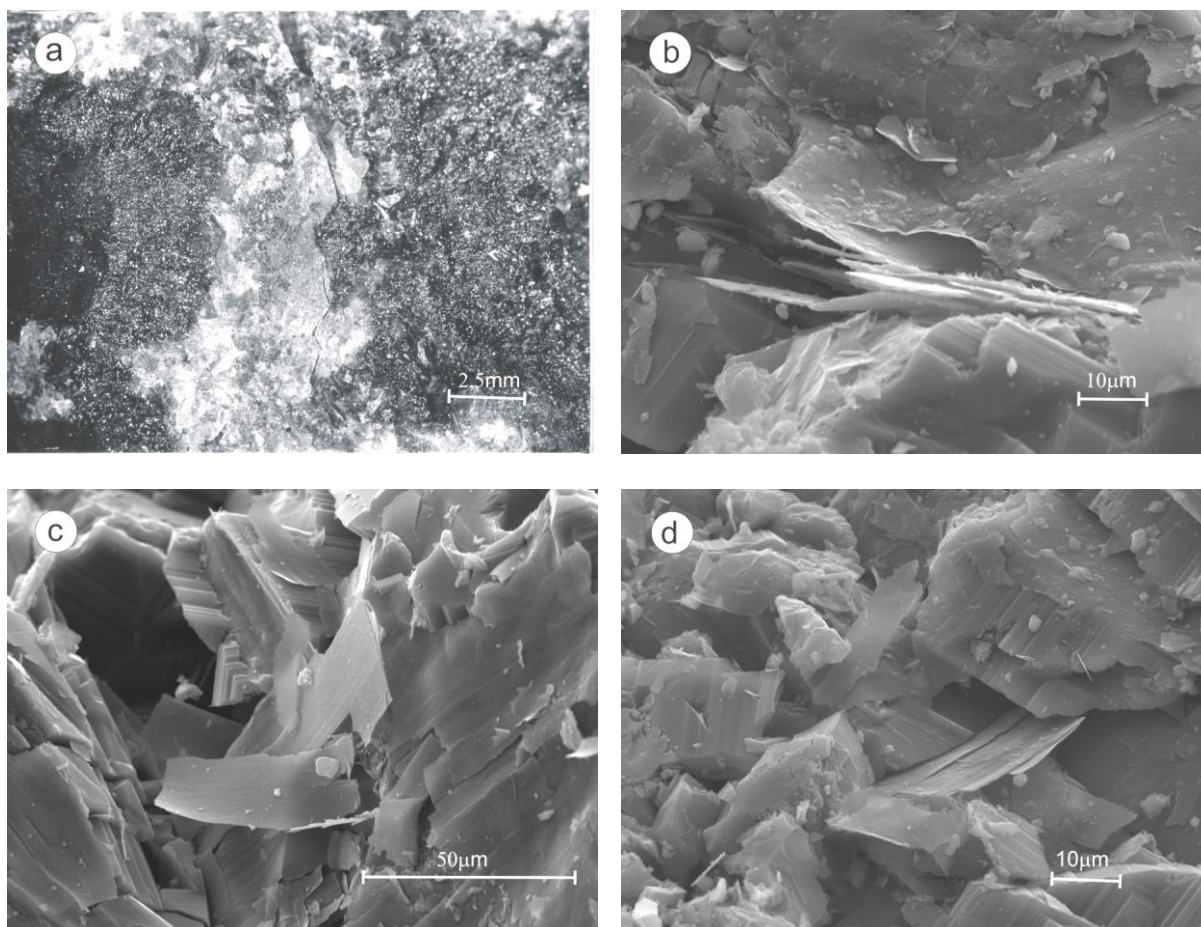
Проведени са електронно-микроскопски изследвания (СЕМ и TEM), оптична микроскопия в отразена светлина, рентгеноструктурни анализи, количествени рентгеноспектрални микроанализи и инфрачервена спектроскопия, за изучаване на морфоложките особености, структурата, химизма и спектроскопските характеристики на рансиеита. Сканиращата електронна микроскопия е извършена със сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM-T 20 в МГУ "М. В. Ломоносов", Москва, Русия, както и с електронен микроскоп JEOL "Superprobe 733". Трансмисионната електронна микроскопия е проведена за изучаване микроморфоложките особености и хомогенността на минерала, с помощта на трансмисионен електронен микроскоп JEM 100 C с разрешителна способност 7Å, оборудван с гониометър и енергийно-дисперсионна приставка "Kevex 5100". Тя е извършена в ИГЕМ, Москва, Русия. Изследвани са препарати суспензии и са регистрирани електронограми от плоскостта (001) на люспести рансиеитови индивиди и рансиеит-тодорокитови частици. Микроскопските наблюдения в отразена светлина са проведени с микроскоп POLAM-P311. Рентгеноструктурните анализи са осъществени с апарат TUR-M-60 (камера с $d=57,3\text{ mm}$) в МГУ "Св. Иван Рилски". Количествените рентгеноспектрални микроанализи са извършени на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 35 CF, с рентгенов микроанализатор Tracor Northern TN-2000, във фирма "Евротест-контрол", АД, София. Използвани са следните еталони: за Mn, Fe – чисти метали, за Ca, Mg, Si – диоксид, за K – биотит, за Ba – барит, за Na – албит и за Al – корунд. Инфрачервените спектри на изследваната фаза са регистрирани с двулъчев инфрачервен спектрофотометър UR-10 на фирмата Karl-Zeiss, Jena, в лабораторията по молекулна спектроскопия при ВХМУ, София. Спектрите са заснети в диапазона 400-3800 cm^{-1} , като са използвани призми съответно от KBr (400-700 cm^{-1}), NaCl (700-2000 cm^{-1}) и LiF (2000-3800 cm^{-1}).

Резултати и дискусия

Морфоложки особености

Наличие на рансиеит бе установено сред вместващите находището доломитизирани варовици и сред лимонитите. Сред вместващите скали минералът се среща под формата на финолюспести агрегати, отложени по повърхността на прозрачно-бистри ромбоядрични индивиди от супергенен калцит, или проникващи в тях, на места съпътствани от черни, саждести, рентгеноаморфни Мп хидроксида (фиг. 1а). Асоциацията на рансиеита със супергенен калцит е твърде характерна и отбелязвана и от други изследователи (Ertl et al., 2005). Рансиеитът образува финолюспести, на места ветриловидно подредени агрегати и кафявочервеникави налепи със

силен блясък, с големина от порядъка на няколко mm. Характеризира се с ниска твърдост (до 2,5 по Моос) и ниска относителна плътност. Цветът на праха и чертата на минерала е кафявочервен. Рансиеит бе наблюдаван и в шупли и празнини в лимонитите, в тясна асоциация с Fe и Mn оксиди и хидроксида (гътит, лепидокрокит, вторичен хематит, романешит, криптомелан-холандит), супергенен калцит и барит. В някои от изследваните образци е установен примес от тодорокит. Рансиеит-тодорокитовите агрегати са с люспеста морфология, отличават се с бронзовозлатисти или сребристосиви оттенъци по повърхността, имат много силен блясък и най-често са отложени върху коломорфен гътит. При допир лесно се разрушават.



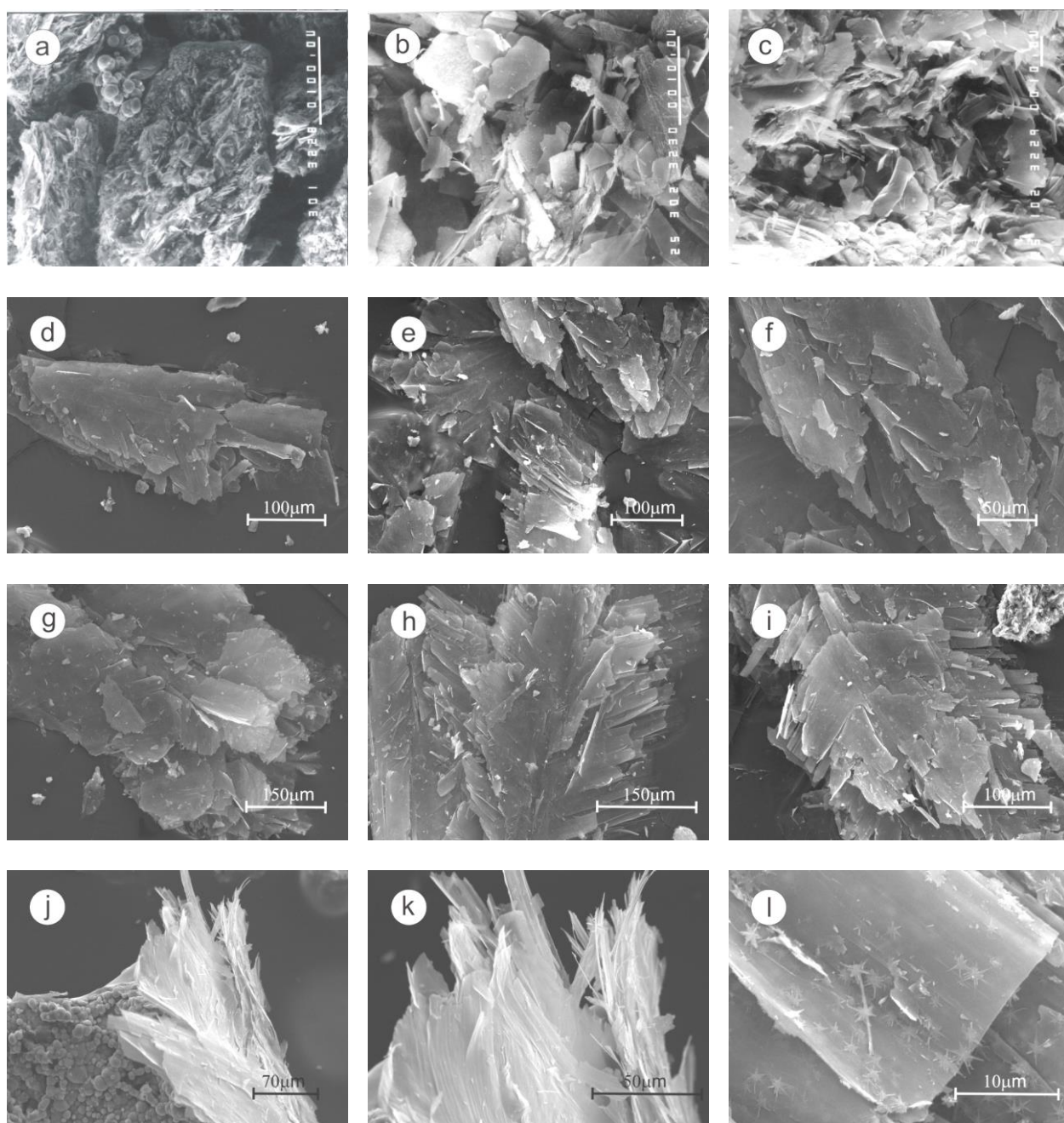
Фиг. 1. Финолюспести рансиеитови агрегати и индивиди от находище Кремиковци: а) люспести рансиеитови агрегати, отложени върху супергенен ромбоядричен калцит, а на места и върху вместващите орудяването доломитизирани варовици; б, с, d) СЕМ микрофотографии на люспести агрегати и индивиди от рансиеит, в асоциация със супергенен калцит

При извършената СЕМ се наблюдава люспеста, плочеста морфология на отделните самостоятелни рансиеитови индивиди, чиято големина достига до стотина μm, а дебелината е под 1 μm (фиг. 1 б, с, d). Рансиеит - тодорокитовите агрегати показват плочеста, люспеста морфология (фиг. 2 а-и), в някои случаи с много характерна, своеобразна паралелна дезинтеграция на отделни фрагменти, с ширина няколко десетки μm (фиг. 2 h, i) или влакна, с дебелина под 1 μm (фиг. 2 j, k). Дезинтеграцията на фини влакна с дебелина под 1 до стотни части от μm, представлява характерна микроморфоложка особеност на люспестите тодорокитови

индивиди, отбелязвана от редица изследователи (Чухров и др., 1978, 1989; Ostwald, 1986). Според Straczek et al. (1960) тази микроморфоложка особеност е свързана с наличието на свършена цепителност по {001} и {100} в минерала. При по-големи увеличения в СЕМ в някои от изучаваните рансиеит-тодорокитови агрегати се установява присъствието на мрежести тройни срастъци от финовлакнести индивиди, образувачи ъгъл от 120° помежду си (фиг. 2 l). Подобни тройни мрежести срастъци от финовлакнести индивиди са наблюдавани и в суспензионни препарати в TEM, при изучаването на тодорокит от находището (Василева, Смольянинова, 1996).

Тези срастъци са много характерни и с диагностично значение за тодорокита (Чухров и др., 1978, 1981, 1985, 1989; Turner, Buseck, 1981; Turner et al., 1982). Някои автори като Post and Bish (1988) считат, че описаните тодорокитови мрежести срастъци указват за образуването на минерала, за сметка на трансформацията на филоманганатите бирнесит или бузерит. Други автори (Чухров и др., 1979; Chukhrov et al., 1980) застъпват противоположната теза и смятат, че много често филоманганатът рансиеит се образува в резултат на трансформацията на тодорокит, под въздействието на

повърхностни Са-съдържащи разтвори, при което се съхраняват морфоложките характеристики на изходната, замествана минерална фаза. Факторите, контролиращи в природни условия фазовите преходи между Mn оксиди със слоиста и тунелен тип структура не са добре изяснени. В лабораторни условия синтетичните филоманганати (бирнесит), представляващи микропорести материали, се използват като прекурсори за твърдофазов хидротермален синтез на мезопорести материали с тунелен тип структура (тодорокит) (Feng et al., 1999).



Фиг. 2. SEM микрофотографии на финолюспести рансиеит-тодорокитови агрегати от находище Кремиковци: а) люспести рансиеит-тодорокитови агрегати, в асоциация с коломорфен гътит в лимонити; b, c, d, e, f, g) люспести рансиеит-тодорокитови агрегати; h, i, j, k) Дезинтеграция на рансиеит-тодорокитови люспести и плочести агрегати; l) тройни срастъци от финовлакнести тодорокитови индивиди, върху плочести рансиеит-тодорокитови агрегати

Химичен състав

Количествени рентгеноспектрални микроанализи са проведени на видимо хомогенни под микроскоп рансиеитови индивиди и агрегати. Получените резултати показват, че основните компоненти в минерала са представени от Са и Мп, но се установяват и повишени концентрации на Mg и Ва (табл. 1). Наблюдават се известни вариации в съдържанията на основните компоненти, като преобладаващите съдържания на СаО са в интервала 6,19-7,62%. В единични случаи съдържанието на СаО достига до 10,94%, вероятно поради захващане по време на анализа на част от калцитовата матрица, в която е включен минералът. В литературните източници са описани няколко находки на рансиеит с високо съдържание на Са (с СаО над 12% – Franus et al., 2000; с СаО=11,9% – Finkelman et al., 1974; с СаО=10,56% – Ertl et al., 2005). Анализираният рансиеит от находище

Кремиковци е твърде сходен по състав с този от Mazzano Romano, Латиум, Италия (Barrese et al., 1986). Последният се отличава с ниска степен на структурна подреденост и дифрактограмите му показват само 3 уширени рефlekса (табл. 2). Наблюдаван е под формата на блестящи, черни, сталактитовидни и коломорфни финоивичести агрегати, отложени по стените на пукнатини и кухини в туфи (Barrese et al., 1986).

Кристалохимичните формули на минерала са изчислени на базата на $O=9$, въз основа на идеализираната формула $(Ca, Mn)(Mn_4O_9) \cdot 3H_2O$. Счита се, че манганът в рансиеита е представен главно от Mn^{4+} , но присъстват и известно количество Mn^{3+} катиони (в слоевете от $[MnO_6]$ октаедри) и Mn^{2+} (в позициите на Са в междуслоевите пространства) (Чухров и др., 1979; Ertl et al., 2005).

Таблица 1

Химичен състав на рансиеит от находище Кремиковци и други находища в чужбина: 1 – рансиеит, Фриезах, Каринтия, Австрия (Ertl et al., 2005); 2 – рансиеит, Шелия, Урал, Русия (Чухров и др., 1979); 3 – рансиеит, Mazzano Romano, Латиум, Италия (Barrese et al., 1986); 4-9 – рансиеит, находище Кремиковци; други* – $As_2O_5=0,18\%$; $P_2O_5=0,17\%$; $Cl=0,12\%$.

Оксиди	Съдържание (тегл. %)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MnO ₂	69,21	76,22	71,90	76,28	76,06	76,86	75,38	75,75	75,05
Mn ₂ O ₃	7,08	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	0,88	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	10,56	8,20	6,11	6,44	6,28	6,43	6,19	7,26	7,62
MgO	0,21	-	1,53	2,69	1,93	1,78	1,05	1,18	1,25
Na ₂ O	-	-	0,53	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	0,55	0,25	0,86	0,69	0,70	0,52	1,47	0,76	0,53
BaO	0,20	-	2,85	2,94	3,98	4,62	3,72	4,07	4,04
Al ₂ O ₃	-	0,61	0,14	0,37	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,18	0,15	-	-	-	0,78	0,80	0,64	0,76
FeO	-	-	0,06	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	-	0,09	0,41	0,46	0,70	1,01	0,79	0,35	1,75
TiO ₂	-	-	0,21	-	-	-	-	-	-
други*	-	-	0,47	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	11,13	14,48	nd	10,13	10,35	8,00	10,60	9,99	9,00
Σ	100,00	100,00	85,07	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Кристалохимични формули:

4. $(Ca_{0,53}Mg_{0,31}Ba_{0,09}K_{0,07})_{1,00}Mn^{4+}_{4,02}O_9 \cdot 2,58H_2O$; 5. $(Ca_{0,52}Mg_{0,22}Ba_{0,12}K_{0,07})_{0,93}Mn^{4+}_{4,05}O_9 \cdot 2,66H_2O$
6. $(Ca_{0,52}Mg_{0,20}Ba_{0,14}K_{0,05}Fe_{0,05})_{0,96}Mn^{4+}_{4,02}O_9 \cdot 2,02H_2O$; 7. $(Ca_{0,52}K_{0,15}Mg_{0,12}Ba_{0,11}Fe_{0,05})_{0,95}Mn^{4+}_{4,05}O_9 \cdot 2,75H_2O$
8. $(Ca_{0,60}Mg_{0,13}Ba_{0,12}K_{0,07}Fe_{0,04})_{0,96}Mn^{4+}_{4,03}O_9 \cdot 2,56H_2O$; 9. $(Ca_{0,63}Mg_{0,14}Ba_{0,12}K_{0,05}Fe_{0,04})_{0,98}Mn^{4+}_{4,01}O_9 \cdot 2,32H_2O$

Рентгенографска характеристика и спектроскопски особености на рансиеита

Праховите рентгенови данни на рансиеита от находище Кремиковци (табл. 2) са много близки до тези на рансиеит от находищата Шелия и Акерман, Урал, Русия (Чухров и др., 1979) и са в съответствие с еталонните данни за минерала (JCPDS 22-718). Регистрираните дебаеграми се характеризират с уширени рефlekси, указващи за известна структурна неопределеност. В дебаеграмите на някои от изследваните образци присъства много слабо изразена линия с d – стойности 4,84 Å, или се установяват линии с 9,6 и 4,84 Å, свидетелстващи за налични примеси от тодорокит. Извършените изследвания показват, че в окислителната

зона на находището освен мономинерални образувания от рансиеит и тодорокит се срещат и фини смеси, с различни количествени съотношения на двата минерала. Електронोगрами на монокристален рансиеит и на рансиеит, с примеси от тодорокит са показани на фиг. 3.

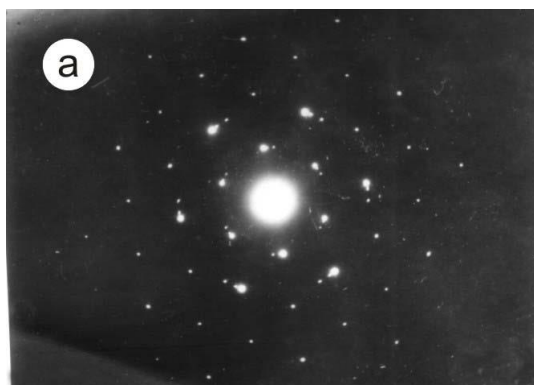
Публикуваните досега в литературата рентгенови данни на минерала, са индексирани на базата на хексагонална елементарна клетка. Ertl et al., (2005) за пръв път описват кристален рансиеит, чиято дебаеграма се отличава с голям брой линии (19) и с помощта на структурни изследвания и Rietveld метод установяват, че изследваният минерал най-вероятно е тригонал.

Таблица 2

Прахови рентгенови данни на рансиеит от находище Кремиковци и други находища в чужбина

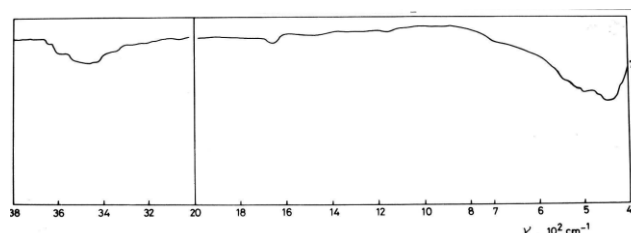
1			2			3			4			5			6		
hkl	d(Å)	I	d(Å)	I		d(Å)	I		d(Å)	I		d(Å)	I		d(Å)	I	
001	7,49	100	7,5	10		7,50	10		7,44	100		7,508	10		7,4	10	
002	3,74	14	3,75	8		3,74	8		3,69	37		3,736	8		3,74	7	
-	-	-	-	-		-	-		-	-		3,365	3		-	-	
100	2,463	10	2,48	7		2,48	7		2,46	22		2,465	4		2,48	6	
101	2,342	6	2,36	6		2,35	7		-	-		2,354	6		2,36	6	
102	2,064	2	2,08	3		2,07	4		-	-		2,063	2		2,07	3	
-	-	-	-	-		-	-		-	-		1,922	1		-	-	
103	1,758	2	1,76	4		1,766	4		-	-		1,761	5		1,766	3	
-	-	-	-	-		-	-		-	-		1,643	1		-	-	
-	-	-	-	-		-	-		-	-		1,495	1		-	-	
110	1,425	4	1,427	7		1,433	7		-	-		1,429	2		1,431	6	
111	1,397	2	1,400	2		1,400	2		-	-		-	-		1,403	1	
-	-	-	-	-		-	-		-	-		1,377	1		-	-	
-	-	-	-	-		-	-		-	-		1,284	1		-	-	

1. Рансиеит, JCPDS 22-718; 2. Рансиеит, Шелия, Урал, Русия (Чухров и др., 1979); 3. Рансиеит, Акермановско находище, Урал, Русия (Чухров и др., 1979); 4. Рансиеит, Mazzano Romano, Латиум, Италия (Barres et al., 1986); 5. Рансиеит, находище Кремиковци (Радонова и др., 1967); 6. Рансиеит, находище Кремиковци (Василева, Русков, 2006)



Фиг. 3. Електронोगрами на рансиеит (а) и рансиеит-тодорикитови агрегати (б) от находище Кремиковци

Инфрачервеният спектър на рансиеита от находище Кремиковци (фиг. 4) е в съответствие с еталонните спектри на минерала, публикувани от Potter and Rossman (1979). Регистрираният спектър е близък до този на рансиеит от провинция Ориенте, Куба (Potter, Rossman, 1979) и се характеризира с присъствието на една основна ивица на поглъщане при $440\text{--}445\text{ cm}^{-1}$, по-слабо изразена ивица при 505 cm^{-1} и рамо при 685 cm^{-1} . В получения инфрачервен спектър, се наблюдават уширени абсорбционни ивици при 1660 cm^{-1} и в интервала $3420\text{--}3540\text{ cm}^{-1}$, свидетелстващи за наличието на молекулна вода в минерала. Според Potter and Rossman (1979) в инфрачервените спектри на рансиеита могат да бъдат наблюдавани известни вариации, свързани с различната степен на структурна подреденост. Същите автори подчертават, че в някои случаи инфрачервените спектри на рансиеит и неопределени фази от бирнесит и тодорикит са твърде сходни помежду си, но могат да бъдат разграничени на базата на диагностичната ивица 4, която за рансиеита се изявява като рамо при около 680 cm^{-1} , докато за другите два минерала тази ивица е съответно при 750 и 760 cm^{-1} .



Фиг. 4. Инфрачервен спектър на рансиеит от находище Кремиковци

Заклучение

Рансиеитът има незначително разпространение в окислителната зона на находище Кремиковци. Минералът се среща в асоциация със супергенен калцит, както и в кухни сред лимонитите, в асоциация с Fe и Mn оксиди и хидроксиди. Рансиеитът представлява късно образувание и най-вероятно е отложен през постплиоценския окислителен стадий от формирането на зоната на

супергенеза. Според Чухров и др. (1979) високото съдържание на нисковалентни Mn катиони, свидетелствува за образуването на минерала при известен недостиг на кислород. В лимонитите от находището се срещат мономинерални агрегати от рансиеит и тодорокит, както и фини смеси на двата минерала.

Освен в находище Кремиковци, рансиеит е диагностициран в България в Източното Средногорие, в мангановото рудопроявление сред горнокредни вулканогенно-седиментни отложения при с. Раклица, Карнобатско. Присъствие на рансиеит в манганови минерализации свързани с прояви на горнокредна вулканска дейност, може да се очаква и в други райони в страната, а също и в окислените манганови руди във Варненско. При установяването на такива находки сред вулканити, последните биха представлявали интерес за изследване, с оглед изучаване възможностите за тяхното приложение, като материал за изолация и покрития в хранилищата за радиоактивни отпадъци.

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.
- Василев, Л., Н. Запрянова, Н. Никифоров. 1959. Изследвания върху мангановите руди и включващия ги комплекс от Варненско. – *Год. у-ние за геол. проучвания*, 8, 139-210.
- Василева, М., Б. Банушев. 1994. Върху мангановата минерализация при с. Раклица, Карнобатско. – *Год. МГУ*, 40, 1, 79-85.
- Василева, М., В. Смолъянинова. 1996. Тодорокит с $a_0=24.38 \text{ \AA}$ и неподредена разновидност на минерала от находище Кремиковци. – *Год. МГУ*, 41, 1, 49-54.
- Василева, М., К. Русков. 2006. Минераложки особености на Са-филоманганат (рансиеит) от находище Кремиковци. – *Нац. конф. с междунар. участие "Геонауки 2006"*, София, 30 ноември – 1 декември 2006 г., Сб. *Разширени резюмета*, 135-138.
- Канурков, Г. 1988. *Железорудните находища в България*. С., Техника, 282 с.
- Радонова, Т. Г., Й. Даскалова, Л. Пунев. 1967. Рансиеит, коронадит и байделит – нови минерали за железорудното месторождение Кремиковци. – *Изв. Геол. инст., Сер. геохим., минер. и петрогр.*, 16, 127-133.
- Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, А. В. Сивцов, В. В. Березовская. 1978. О структурных разновидностях тодорокита. – *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, 12, 86-95.
- Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, А. В. Сивцов, В. В. Березовская, Е. С. Рудницкая. 1979. О природе рансиеита. – *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, 11, 71-81.
- Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, А. В. Сивцов. 1981. Новая структурная разновидность тодорокита. – *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, 5, 88-91.
- Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, В. А. Дриц, Ю. П. Диков. 1985. О структурных разновидностях тодорокита – *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, 12, 61-71.
- Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, В. А. Дриц. 1989. *Гипергенные окислы марганца*. – М., Наука, 208 с.
- Bardossy, G., G. W. Brindley. 1978. Rancieite associated with a karstic bauxite deposit. – *Amer. Mineral.*, 63, 762-767.
- Barrese, E., C. Giampaolo, O. Grubessi, A. Mottana. 1986. Rancieite from Mazzano Romano (Lazio, Italy). – *Mineral. Mag.*, 50, 111-118.
- Banushev, B., M. Vassileva. 1994. New manganese ore showings in the Eastern Srednogie. – *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, 47, 6, 33-36.
- Bish, D. L., D. T. Vanniman, S. J. Chipera, J. W. Carey. 2003. The distribution of zeolites and their effects on the performance of a nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada, U.S.A. – *Amer. Mineral.*, 88, 1889-1902.
- Chukhrov, F. V., A. I. Gorshkov, E. S. Rudnitskaya, V. V. Berезovskaya, A. V. Sivtsov. 1980. Manganese minerals in clays: a review. – *Clays and Clay Miner.*, 28, 5, 346-354.
- Duff, M. C., M. Newville, D. B. Hunter, P. M. Bertsch, S. R. Sutton, I. R. Triay, D. T. Vanniman, P. Eng, M. L. Rivers. 1999. Micro-xas studies with sorbed plutonium on tuff. – *J. Synchrotron Rad.*, 6 (3), 350-352.
- Ertl, A., F. Pertlik, M. Prem, J. E. Post, S. J. Kim, F. Brandstätter, R. Schuster. 2005. Rancieite crystals from Friesach, Carinthia, Austria. – *Eur. J. Mineral.*, 17, 163-172.
- Feng, Q., H. Kanoh, K. Ooi. 1999. Manganese oxide porous crystals. – *J. Mater. Chem.*, 9, 319-333.
- Finkelman, R. B., H. T. Evans, J. J. Matzko. 1974. Manganese minerals in geodes from Chihuahua, Mexico. – *Mineral. Mag.*, 39, 549-558.
- Franus, W., A. Manecki, T. Wieser. 2000. Rancieite from clinoptilolite-montmorillonite claystones of the Skole unit (the Polish Flysch Carpathians) – *Mineral. Polon.*, 31, 2, 59-73.
- Kim, S. J. 1991. New characterization of takanelite. – *Amer. Mineral.*, 76, 1426-1430.
- Kim, S. J. 1993. Chemical and structural variations in rancieite-takanelite solid solution series. – *N. Jb. Miner. Mh.*, 5, 233-240.
- Kim, S. J., H. Choi, S. Chang. 2002. Zn analogue of rancieite, a new mineral from the Dongan mine, Korea. – *18th IMA Meeting, Edinburgh, Abstracts*, 140.
- Leroux, F., D. Guyomard, Y. Piffard. 1995. The 2D rancieite-type manganic acid and its alkali-exchanged derivatives: Part II – Electrochemical behavior. – *Solid State Ionics*, 80, 3, 307-316.
- Ostwald, J. 1986. Some observations on the chemical composition of todorokite. – *Mineral. Mag.*, 50, 336-340.
- Perseil, E. A. 1967. Nouvelles données sur la rancieite du Rancie. – *C. R. Acad. Sci. Paris*, 264D, 1241-1244.
- Post, J. E., D. L. Bish. 1988. Rietveld refinement of the todorokite structure. – *Amer. Mineral.*, 73, 861-869.
- Post, J. E., D. R. Veblen. 1990. Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. – *Amer. Mineral.*, 75, 477-489.
- Post, J. E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. – *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3447-3454.
- Potter, R. M., G. R. Rossman. 1979. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural

- relationships by infrared spectroscopy. – *Amer. Mineral.*, 64, 1199-1218.
- Straczek, J. A., A. Horen, M. Ross, C. M. Warshaw. 1960. Studies of the manganese oxides. IV. Todorokite. – *Amer. Mineral.*, 45, 11-12, 1174-1184.
- Turner, S., P. R. Buseck. 1981. Todorokites: a new family of naturally occurring manganese oxides. – *Science*, 212, 1024-1027.
- Turner, S., M. D. Siegel, P. R. Buseck. 1982. Structural features of todorokite intergrowths in manganese nodules. – *Nature*, 296, 841-842.
- Woo, S., H. Kim, C. K. Lee, H.-J. Sohn, T. Kang. 2003. Electrochemical characteristics of rancieite-type manganese oxide by mechanochemical synthesis. – *J. Power Sources*, 124, 174-181.

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