

УДК 553.32

И. А. Сучков, канд. геол.-мин. наук, доцент
кафедра общей и морской геологии
Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
gsuchkov@gmail.com

ТРАНСФОРМАЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ГИДРООКИСЛОВ МАРГАНЦА ИЗ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ МИРОВОГО ОКЕАНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Приведены данные изучения изменения минералогического состава железомарганцевых образований различных районов Мирового океана и Черного моря при нагревании. Проведенные исследования позволили уточнить кристаллохимические особенности гидроокислов марганца, особенности температурных преобразований гидроокислов марганца различного генезиса и химического состава. Предложена схема трансформационных преобразований гидроокислов марганца при нагревании. Выявленные особенности могут быть использованы при разработке технологических процессов обогащения морских и океанических железо-марганцевых образований.

Ключевые слова: минералы марганца, преобразования кристаллической структуры, рентгеновская дифракция.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время среди минеральных ресурсов Мирового океана особый интерес представляют железомарганцевые образования, которые являются комплексной рудой на медь, никель, кобальт, марганец и ряд других элементов. Железомарганцевые образования океана подразделяются на железомарганцевые конкреции, корки и микроконкреции и могут иметь различный генезис (гидрогенный, диагенетический и гидротермальный). Железомарганцевые образования внутренних морей (Черное море, Балтийское море), в виду небольших содержаний цветных металлов, представляют практический интерес, прежде всего как природные сорбенты.

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

Большой вклад в понимание минералогии и кристаллохимии минералов *Mn* ЖМО внесли Ф. В. Чухров с соавторами [14], изучая их методом электронной микроскопии с микродифракцией электронов.

Переход к массовому определению минерального состава и уточнению кристаллохимических особенностей гидроксидов *Mn* стал возможен благодаря разработке специальной методики рентгендифракционного изучения этих образований основанной на особенностях дегидратации марганцевых минералов при температуре 90-100°C [8-10]. Достоверная диагностика минералов *Mn* возможна с применением комплекса методов, включающего рентгеновскую дифрактометрию и микродифракцию электронов [4].

Воздействие температуры на минералы марганца из окенических железомарганцевых образований изучалось рядом авторов [1-3]. В этих работах приводятся результаты изучения проб представленных смесью марганцевых минералов, реже мономинеральных, не охватывающих все разнообразие железомарганцевых образований океана.

Актуальность, теоретическое и практическое значение заключается в том, что представленные в статье результаты исследований, дают представления о кристаллохимических особенностях преобразований марганцевых минералов с различным типом кристаллической структуры, различными химическим составом и генезисом. Это позволяет выработать новые критерии диагностики этих минералов и оценки качества этого вида минерального сырья. Достоверные данные о минералогии железомарганцевых образований и возможных трансформационных преобразования гидроксидов марганца необходимы в связи с их использованием как нового вида полезных ископаемых, а также в связи с решением вопросов их генезиса.

Целями работы являются изучение и характеристика продуктов термических превращений гидроксидов марганца из железомарганцевых образований различных районов Мирового океана и их кристаллохимическая интерпретация.

Объектом исследований являются процессы преобразования кристаллической структуры марганцевых минералов при воздействии температуры. *Предмет* – гидроксиды марганца железо-марганцевых образований различных районов Мирового океана

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сотрудники Одесского университета имени И. И. Мечникова, начиная с 1980-ых годов, изучают железо-марганцевые образования Индийского океана. Отобранные во время экспедиций в Индийский океан образцы железомарганцевых образований послужили материалом для детального изучения их минерального состава (НИС «АНТАРЕС», НИС «Феодосия») Основные особенности их минералогии описаны ранее [10-13]. Объектом исследования послужили образцы железомарганцевых образований Центральной и Западно-австралийской котловин, Восточно-Индийского хребта и района тройного сочленения Срединно-Индийских хребтов. Кроме этого для сравнения были отобраны образцы железомарганцевых образований Тихого (Поле Клариион-

Клиппертон, Центрально-Тихоокеанское поле, Перуанская котловина) и Атлантического (поле ТАГ) океанов. Образцы железо-марганцевых конкреций Каламитского поля (Черное море) предоставлены для исследования Пунько В. П. и были собраны во время тематических работ ДРГП «Причерноморгеология» [5-6]. Фазовый состав железо марганцевых конкреций изучался методом рентгеновской дифракции по методике разработанной ранее [8-10].

Было отобрано ряд проб с широкими вариациями химического и минерального состава. Образцы отбирались таким образом, чтобы одна минеральная фаза гидроокислов марганца была представлена двумя пробами: с высоким и низким отношением марганца и железа и различными количествами никеля, кобальта и меди. Для исследования были выбраны встречающиеся в морских и океанических конкрециях минералы: вернадит, бернессит, бузерит I, смешанослойный асболан-бузерит, тодорокит, пиролюзит. Общая характеристика проб отобранных для изучения представлена в таблицах 1, 2.

Таблица 1.

**Химический состав и продукты отжига минералов
марганца океанических железомарганцевых руд.**

| Морфология, генезис, место отбора образцов | Исходный фазовый состав | Элементы % | | | | | Mn/ Fe | Фазовый состав продуктов отжига при 900°C |
|---|-----------------------------------|------------|-------|------|-------|------|-----------|---|
| | | Mn | Fe | Ni | Cu | Co | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Гидрогенная корка. Срединно Индийский хребет. | вернадит | 19,3 | 17,8 | 0,22 | 0,03 | 0,69 | 1,08 | якобсит гематит |
| Седиментационная конкреция. Центрально- Индийское поле | вернадит | 20,56 | 12,75 | 0,39 | 0,19 | 0,22 | 1,61 | якобсит биксбит |
| Диagenетическая кон- креция. Поле Клариион- Клиппертон. | бузерит I | 28,6 | 9,8 | 1,12 | 0,75 | 0,03 | 2,91 | якобсит биксбит гаусманит |
| Диagenетическая конкреция. Перуанская котловина. | бузерит I | 43,2 | 0,9 | 0,61 | 0,28 | 0,07 | 45,4 | гаусманит |
| Диagenетическая кон- креция. Каламитское поле. Черное море. | бернессит | 8,2 | 20,1 | 0,06 | 0,004 | 0,01 | 0,4 | якобсит гематит |
| Диagenетическая кон- креция. Перуанская котловина | бернессит | 31,5 | 10,5 | 1,3 | 0,83 | 0,04 | 2,99 | якобсит биксбит гаусманит |
| Гидротермальная корка. Поле ТАГ. | бернессит | 40,1 | 1,0 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 39,7 | гаусманит |
| Диagenетическая конкреция. Центрально Тихоокеанское поле | смешанослойный асболан-бузерит | 27,0 | 6,3 | 0,98 | 0,82 | 0,07 | 4,29 | якобсит биксбит гаусманит |
| Диagenетическая конкреция. Центрально- Индийское поле | смешанослойный асболан-бузерит | 54,44 | 7,13 | 0,36 | 0,33 | 0,02 | 7,6 | биксбит гаусманит якобсит |

Продолжение табл. 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|------------|------|-----|------|------|------|------|----------------------------------|
| Гидротермальная корка. Восточно-Индийский хребет. | тодорокит | 49,3 | 3,2 | 0,24 | 0,66 | 0,04 | 15,6 | гаусманит биксбиит якобсит |
| Гидротермальная корка. Восточно-Индийский хребет | пирролюзит | 69,2 | 0,2 | 0,03 | 0,08 | 0,01 | 345 | гаусманит |

Для изучения преобразования минерального состава железомарганцевых образований проводилось последовательное нагревание образцов (шаг 100°) в интервале температур 20-900°С. До температуры 500°С пробы нагревались на стеклянных подложках, а при более высоких температурах в корундовых тиглях. Отжиг проводился при заданной температуре в течении 1 часа.

Таблица 2.

Химический и минеральный состав проб состоящих из смеси марганцевых минералов и продукты их отжига

| № пробы | Исходный минеральный состав, % | | Элементы, % | | Mn/Fe | Минеральный состав продуктов отжига |
|---------|--------------------------------|-----------------|-------------|------|-------|-------------------------------------|
| | бернессит | асболан-бузерит | Mn | Fe | | |
| 9 | 37 | 63 | 19.9 | 11.0 | 1.81 | якобсит биксбиит |
| 12 | 43 | 57 | 20.5 | 8.0 | 2.56 | якобсит биксбиит |
| 11 | 32 | 68 | 30.8 | 7.5 | 4.10 | якобсит биксбиит гаусманит |
| 13 | <10 | >90 | 39.6 | 8.7 | 4.54 | якобсит гаусманит биксбиит |
| 10 | 69 | 31 | 34.4 | 4.3 | 7.93 | биксбиит гаусманит якобсит |

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

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В общем случае структурные преобразования окислов марганца из морских и океанических железо-марганцевых конкреций следующие. При температуре 100°С бузерит I переходит в бернессит, а у смешанослойного асболан-бузерита наблюдается сдвиг базальных рефлексов в сторону больших углов 2θ , что в обоих случаях связано с удалением воды из бузеритовых пакетов (рис. 1). В вернадите, бернессите и тодороките и пирролюзите изменений не наблюдается (рис. 2,3).

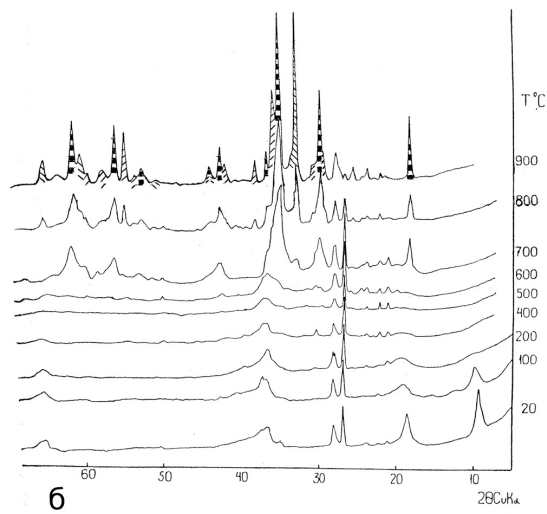
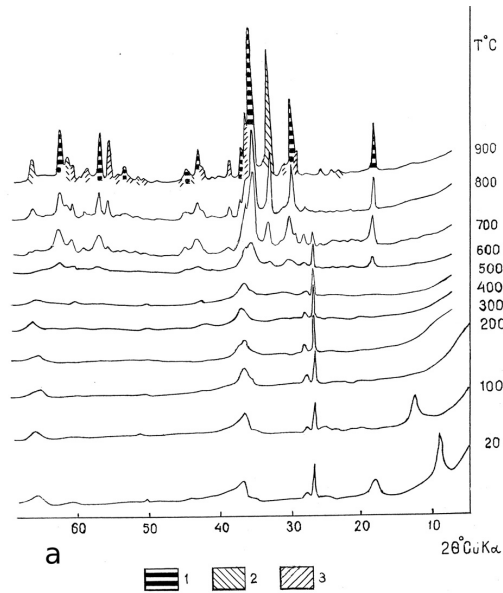


Рис. 1. Дифрактограмми продуктів отжигу бузерита I (а) і смешанослойного асболан-бузерита (2). 1–якобит, 2 – биксбит, 3 – гаусманит

При температурі 200°C на дифракційній картині бузерита I, бернессита, смешанослойного асболан-бузерита зникають базальні рефлекси і залишаються два отраження з $d = 2.44$ 1.42 Å, які зберігаються до 600°C. На дифракційних картинах тодорокита і піролюзита при даних температурах дифракційні рефлекси зберігаються, хоча інтенсивність їх падає.

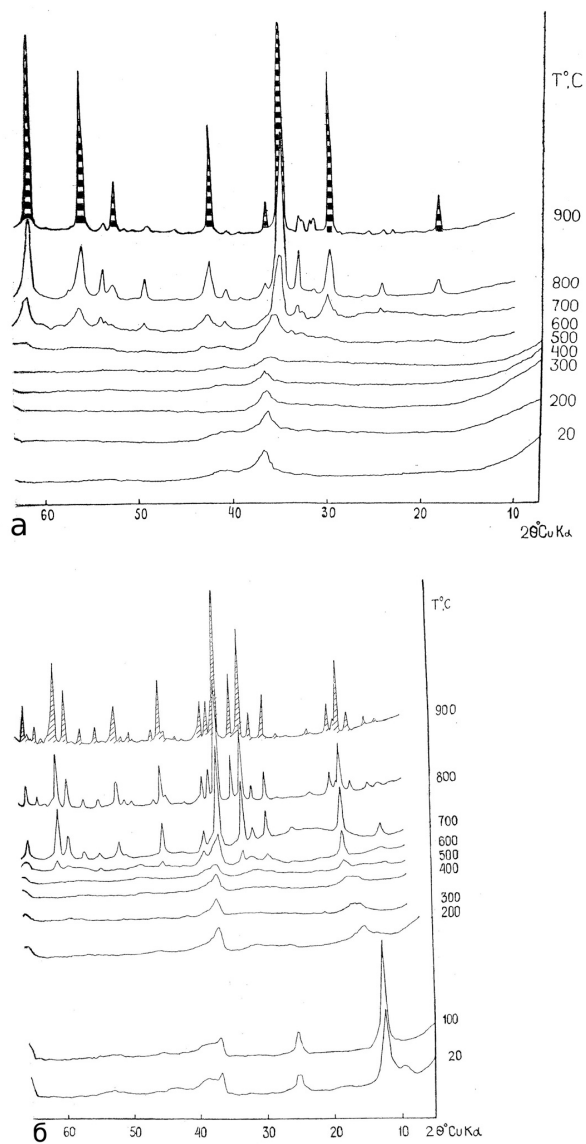


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов отжига вернадита (а) и бернессита (б)

При температуре 600°C начинается формирование следующих фаз окислов железа и марганца: гематит (Fe_2O_3), якобит ($MnFe_2O_4$), биксбиит ($(Mn,Fe)_2O_3$), и гаусманит (Mn_3O_4), которое продолжается до температуры 900°C. Формирующиеся при высоких температурах гематит, якобит, биксбиит и гаусманит имеет следующие структурные отличия. В гематите, имеющим плотнейшую гексагональную упаковку анионов кислорода, октаэдрические позиции засе-

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

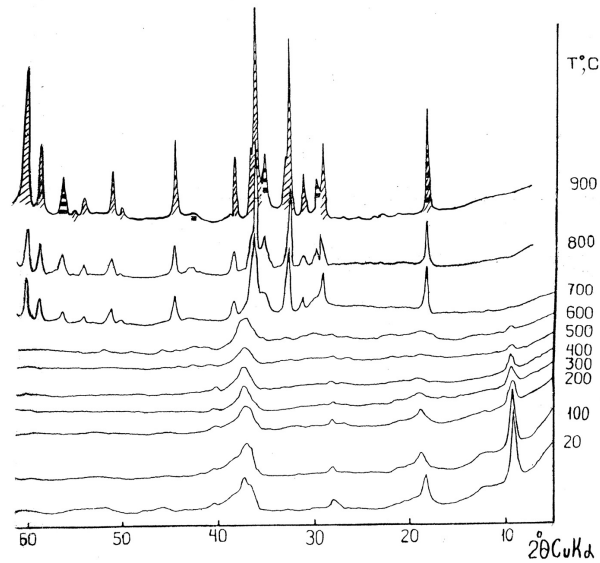


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов отжига тодорокита. Условные обозначения на рис.1.

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

Пробы, исходный минеральный состав которых является мономинеральным. Бузерит, I бернессит, пиралюзит характеризующиеся высоким соотношением марганца к железу (более 3) и различным количеством никеля кобальта и меди, переходят в гаусманит. Бузерит I, смешанослойный асболан-бузерит и бернессит и тодорокит, характеризующиеся средними соотношениями марганца к железу (отношение 1-3) и различными количествами никеля, кобальта и меди, переходят в смесь якобсита, биксбиита и гаусманита. Причем при увеличении отношения марганца и железа в исходной пробе количество якобсита уменьшается, а гаусманита увеличивается. При этом содержание изменения содержания никеля, кобальта и меди не влияет на минеральный состав продуктов отжига. Вернадит и бернессит с низким соотношением марганца к железу (менее 1) и низкими содержаниями никеля, кобальта и меди переходит в якобит с примесью гетита (рис.4).

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

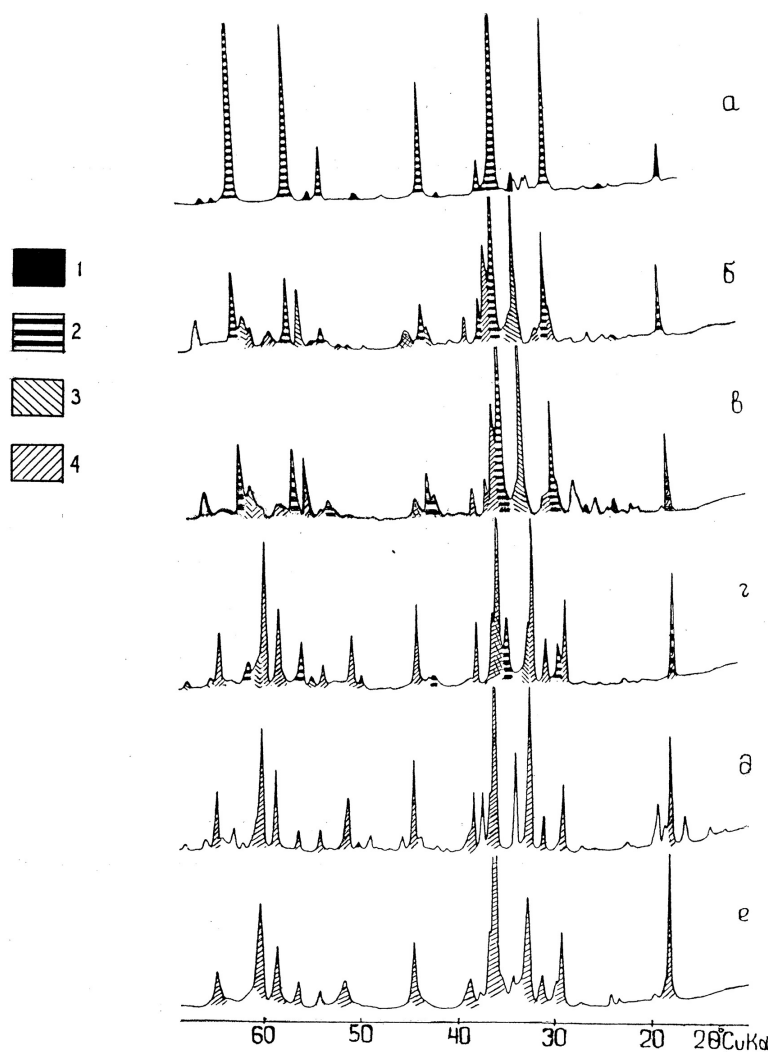


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов отжига при 900°C гидроксидов марганца океанических рудных образований. Исходные образцы а – вернадит, б – бузерит I, в – асболан бузерит, г – тодорокит, д – бернессит, е – пиролюзит. Условные обозначения: 1 – гематит, 2 – якобит, 3 – биксбиит, 4 – гаусманит.

Определены размеры элементарных ячеек минералов продуктов отжига гидроокислов марганца из морских и океанических железо-марганцевых образований. У якобсита во всех изученных образцах параметр a меняется незначительно и равен $8.462(7)$ Å. Также себя ведет и биксбиит ($a=9.406(8)$ Å). Параметры элементарной ячейки гаусманита меняются в большей степени. Параметр a меняется от $5.7418(4)$ Å до $5.787(2)$ Å; параметр c от $9.269(6)$ Å до $9.368(1)$ Å. Столь значительные колебания в параметрах элементарной ячейки гаусманита объясняется вхождением изоморфных примесей цветных металлов в структуру минерала. В литературе [7] приводятся сведения о гаусманите с примесью цинка, который в сравнении с обычным гаусманитом имеет повышенные значения параметра a и пониженные значения параметра c . По нашим данным увеличение содержания цветных металлов в исходных образцах дает аналогичную картину. Обогащение цветными металлами приводит к увеличению параметра a и уменьшению параметра c гаусманита.

В гидроокислах марганца со слоистой структурой (вернадит, бернессит, бузерит I, смешанослойный асболан-бузерит) при температуре выше 100°C на дифрактограммах остаются только рефлексы типа 100 и 110. Что объясняется тем, что удаление воды из структуры минерала приводит к нарушению периодичности кристаллической структуры вдоль оси c . Туннельная структура тодорокита и пиролюзита до температуры 600°C остается устойчивой. При температуре 600°C и выше начинается образование гематита (Fe_2O_3), якобсита (MnFe_2O_4), биксбиита ($(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$), и гаусманита (Mn_3O_4). Образование гематита и якобсита, либо биксбиита и гаусманита зависит только от соотношения марганца и железа в исходной пробе и не зависит от минерального состава исходного образца и содержания в нем никеля, меди и кобальта.

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

Направленность преобразований гидроокислов марганца при нагревании отражает общность их структурного мотива (рис.5). При воздействии температуры меняется только способ сочленения слоев и лент марганец кислородных октаэдров. При 100°C в результате дегидратации бузеритовые пакеты

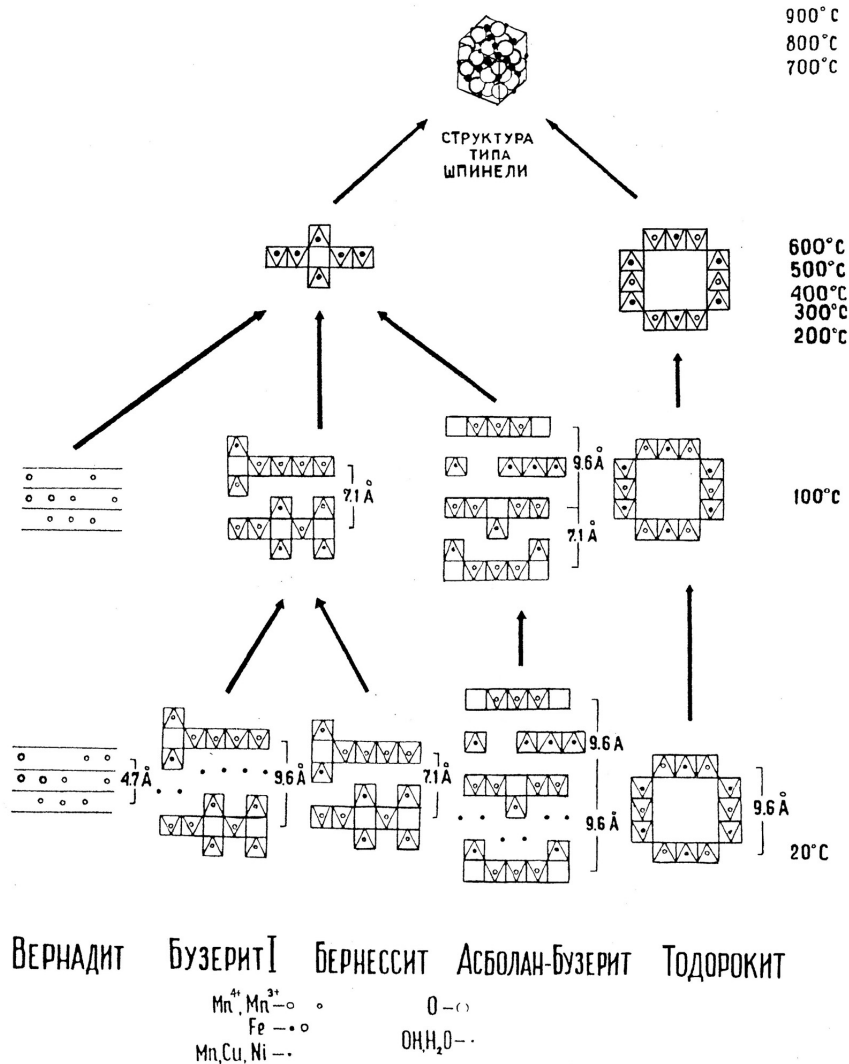


Рис. 5. Схема преобразований гидроокислов марганца из океанических рудных образований при нагревании

сжимаются, а при 200°C в гидроокислах со слоистой структурой происходит разрушение связей между слоями марганцевых октаэдров. В интервале температур 200-600°C структура слоистых окислов марганца представляет собой неперiodически чередующиеся вдоль оси *c* фрагменты слоев $[MnO_6]$ октаэдров. Кристаллическая структура минералов марганца с туннельным типом кристаллической структуры (тодорокит, пиролюзит) остается устойчивой до 600°C. Выше 600°C слои марганцевых октаэдров всех изученных нами мине-

ралов начинают формировать плотнейшую кубическую упаковку типа шпинели. Картина превращений гидроокислов марганца при высоких температурах представляется следующим образом. При преобладании железа над марганцем при высоких температурах формируется гематит и якобит. При увеличении содержания марганца в исходной пробе в пробукткх отжига гематит отсутствует, и совместно с якобитом образуется биксбиит. Далее с увеличением содержания марганца в продуктах отжига появляется гаусманит, что соответствует области разрыва смесимости в данной системе. При дальнейшем увеличении отношения марганца и железа якобит прекращает формироваться и вследствие понижения температуры перехода Mn_2O_3 в Mn_3O_4 , количество гаусманита возрастает.

Направленность фазового перехода при высоких температурах от гематита и якобсита к биксбииту и гаусманиту зависит прежде всего от соотношения марганца и железа в исходной пробе, и не зависит от минерального состава исходного образца. Цветные металлы в продуктах отжига не образуют самостоятельных фаз, а изоморфно входят в структуру гаусманита.

ВЫВОДЫ

Таким образом, картина превращений гидроокислов марганца при высоких температурах представляется следующим образом. При преобладании железа над марганцем в исходной пробе при высоких температурах формируется гематит и якобит. При увеличении содержания марганца в исходной пробе в продуктах отжига гематит отсутствует, и совместно с якобитом образуется биксбиит. Далее с увеличением содержания марганца в исходной пробе в продуктах отжига появляется гаусманит, что соответствует области разрыва смесимости в данной системе. При дальнейшем увеличении отношения марганца и железа якобит прекращает формироваться и количество гаусманита возрастает.

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лысюк Г. Н. Минералогия океанических железомарганцевых конкреций / Г. Н. Лысюк – СПб.: Наука. – 1991. – 120 с.
2. Нефедов Ю. А. Фазовые превращения в океанических железомарганцевых конкрециях при подготовке к восстановительной плавке / Ю. А. Нефедов, Л. И. Анелок, Е. В. Крюков // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2010. – № 1. – С. 40– 47.
3. Новиков Г. В. Трансформации рудных минералов океанских железомарганцевых отложений различного генезиса при нагревании / Г. В. Новиков, О. Ю. Богданова // Литология и полезные ископаемые. – 2007. – № 4. – С. 339–355.

4. Ожогоина Е. Г. Особенности методики изучения минерального состава железомарганцевых конкреций океана / Е. Г. Ожогоина, В. Т. Дубинчук, В. И. Кузмин, А. А. Рогожин // Вестник КРАУНЦ. – Серия: Науки о Земле. – 2004. – № 3. – С. 86-90.
5. Пунько В. П. Железомарганцевое конкрециеобразование – процесс локализации антропогенного загрязнения в геохимических барьерных зонах морей / В. П. Пунько // Геоэкология Украины. – Киев: Институт экологического мониторинга АН ТКУ. – 1993. – С. 68-70.
6. Пунько В. П. Генетические категории железомарганцевых конкреций в морских отложениях / В. П. Пунько // Геоэкология рекреационных зон Украины. – Киев: КГУ. – 1996. – С. 162-168.
7. Рой С. Месторождения марганца / С. Рой – М.: Мир. – 1986. – 519 с.
8. Скорнякова Н. С. Железомарганцевые конкреции Центральной котловины Индийского океана / Н. С. Скорнякова, В. Н. Свальнов, И. О. Мурдмаа и др. – М.: Наука. – 1989. – 223 с.
9. Сметанникова О. Г. Возможности рентгendifракционных методов при диагностике гидроксидов марганца / О. Г. Сметанникова, В. А. Франк-Каменецкий // Методы дифракционных исследований кристаллических материалов. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. – 1989. – С. 100-107.
10. Сметанникова О. Г. Минеральный состав и структура океанических железомарганцевых образований в связи с их генезисом / О. Г. Сметанникова, С. И. Андреев, Л. И. Анисеева, В. А. Франк-Каменецкий, И. А. Сучков // Записки Всероссийского минералогического общества. – 1991. – Ч. СХХ. – № 3. – С. 31-42.
11. Сучков И. А. Минеральный состав железомарганцевых конкреций Центральной котловины Индийского океана / И. А. Сучков, О. Г. Сметанникова, В. П. Резник // Минералогический журнал. – 1988. – Т. 10. – № 4. – С. 73-78.
12. Сучков И. А. Минеральный состав гидротермальных марганцевых коркоподобных образований Восточно-Индийского хребта / И. А. Сучков, В. П. Резник, О. Г. Сметанникова, В. А. Франк-Каменецкий // Минералогический журнал. – 1991. – Т. 13. – № 1. – С. 60-67.
13. Сучков И. А. Минеральный состав железомарганцевых образований Индийского океана / И. А. Сучков, В. П. Резник, В. И. Главицкий // Минералогія в Одесі на межі тисячоліть: Праці кафедри загальної та морської геології. ОНУ. – Одеса. – 2000. – Вип. 1. – С. 69-75
14. Чухров Ф. В. Гипергенные окислы марганца / Ф. В. Чухров, А. И. Гориков, В. А. Дриц – М.: Наука. – 1989. – 208 с.

REFERENCES

1. Lysyuk, G.N. (1991), *Mineralogiya okeanicheskikh zhelezomargantsevykh konkretsiy* [Mineralogy of oceanic ferromanganese concretions], Nauka, St. Petersburg, 120 p.
2. Nefedov, Y.A., Anelok, L.I., Kryukov, E.V. (2010), «Phase changes in oceanic ferromanganese concretions in preparation for smelting reduction», *Geology and Mineral Resources of the World Ocean* [«Fazovyie prevrashcheniya v okeanicheskikh zhelezomargantsevykh konkretsiyakh pri podgotovke k vosstanovitelnoy plavke», *Geologiya i poleznye iskopaemye Mirovogo okeana*], No. 1, pp. 40–47.
3. Novikov, G.V., Bogdanova, O.Y. (2007), «Transformation of ore minerals ocean ferromanganese deposits of different genesis by heating», *Lithology and Mineral Resources* [«Transformatsii rudnykh mineralov okeanskikh zhelezomargantsevykh otlozheniy razlichnogo genezisa pri nagrevanii», *Litologiya i poleznye iskopaemye*], No. 4, pp. 339–355.
4. Ozhogina, E.G., Dubinchuk, V.T., Kuzmin, V.I., Rogozhin, A.A. (2004), «Peculiarities of methods for studying the mineral composition ferromagnesian concretions ocean», *Bulletin KRAERC, Earth sciences* [«Osobennosti metodiki izucheniya mineralnogo sostava zhelezomargantsevykh konkretsiy okeana», *Vestnik KRAUNTs, Seriya: Nauki o Zemle*], No. 3, pp. 86-90.
5. Punko, V.P. (1993), «Formation ferromagnesian concretions – the localization process of anthropogenic pollution in geochemical barrier zones of the seas», *Geoecology Ukraine* [«Zhelezomargantsevoe konkretsiieobrazovanie – protsess lokalizatsii antropogennogo zagryazneniya v geokhimicheskikh barernykh zonakh morey», *Geoekologiya Ukrainy*], –Institute for Environmental Monitoring AS TKU, Kiev, pp. 68-70.
6. Punko, V.P. (1996), «Genetic categories ferromagnesian concretions in marine sediments», *Geoecology of recreation zones of Ukraine* [«Geneticheskie kategorii zhelezomargantsevykh konkretsiy v morskikh otlozheniyakh», *Geoekologiya reakreatsionnykh zon Ukrainy*], Kiev State University, Kiev, pp. 162-168.
7. Roy, S. (1986), *Mestorozhdeniya margantsa* [Deposits of manganese], Mir, Moscow, 519 p.
8. Skornyakova, N.S., Svalnov, V.N., Murdmaa, I.O. et al., (1989), *Zhelezomargantsevyie konkretsii Tsentralnoy kotloviny Indiyского okeana* [Ferromagnesian concretions of Central Indian Ocean basin], Nauka, Moscow, 223 p.

9. Smetannikova, O.G., Frank-Kamenetskiy, V.A. (1989), «Possibility of X-ray diffraction methods in the diagnosis of manganese hydroxides», *Methods diffraction studies of crystalline materials* [«Vozmozhnosti rentgendifraktsionnykh metodov pri diagnostike gidroksidov margantsa», *Metody difraktsionnykh issledovaniy kristallicheskikh materialov*], Nauka, Siberian Branch, Novosibirsk, pp. 100-107.
10. Smetannikova, O.G., Andreev, S.I., Anikeeva, L.I., Frank-Kamenetskiy, V.A., Suchkov, I.A. (1991), «The mineral composition and structure of oceanic ferromanganese formations in relation to their genesis», *Notes Russian Mineralogical Society* [«Mineralnyy sostav i struktura okeanicheskikh zhelezomargantsevykh obrazovaniy v svyazi s ikh genezisom», *Zapiski Vserossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva*], Part CXX, No.3, pp. 31-42.
11. Suchkov, I.A., Smetannikova, O.G., Reznik, V.P. (1988), «The mineral composition ferromagnesian concretions of Central Indian Ocean basin», *Mineralogical Journal* [«Mineralnyy sostav zhelezomargantsevykh konkretyy Tsentralnoy kotloviny Indiysskogo okeana», *Mineralogicheskyy zhurnal*], vol. 10, No.4, pp. 73-78.
12. Suchkov, I.A., Reznik, V.P., Smetannikova, O.G., Frank-Kamenetsiy, V.A. (1991), «The mineral composition of hydrothermal manganese of the crusted formations East Indian Ridge», *Mineralogical Journal* [«Mineralnyy sostav gidrotermalnykh margantsevykh korkopodobnykh obrazovaniy Vostochno-Indiysskogo khrebtta», *Mineralogicheskyy zhurnal*], vol.13, No.1, pp. 60-67.
13. Suchkov, I. A. Reznik, V.P., Glavatskiy, V.I. (2000), «The mineral composition of ferromanganese formations of the Indian Ocean», *Mineralogy in Odessa the Millennium: Proceedings of the Department of Physical and Marine Geology, ONU* [«Mineralnyy sostav zhelezomargantsevykh obrazovaniy Indiysskogo okeana», *Mineralogiya v Odesi na mezhi tisyacholit: Pratsi kafedri zagalnoi ta morskoi geologii ONU*], Odessa, issue 1, pp. 69-75.
14. Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Drits, V.A. (1989), *Gipergennyye okisly margantsa* [Hypergene manganese oxides], Nauka, Moscow, 208 p.

Надійшла 20.07.2014

І. О. Сучков, канд. геол.-мін. наук, доцент
кафедра загальної та морської геології
Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
gsuchkov@gmail.com

ТРАНСФОРМАЦІЙНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГІДРООКИСЛІВ МАНГАНУ З ЗАЛІЗО-МАНГАНЕВЫХ УТВОРЕНЬ СВІТОВОГО ОКЕАНУ ПРИ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ

Резюме

Наведено дані вивчення зміни мінералогічного складу залізоманганевих утворень різних районів Світового океану і Чорного моря при нагріванні. Дослідження, що були проведені дозволили вточнити кристалохімічні особливості гідроокислів мангану, особливості температурних перетворень гідроокислів мангану різного генезису і хімічного складу. Запропоновано схему трансформаційних перетворень гідроокислів мангану при нагріванні. Виявлені особливості можуть бути використані при розробці технологічних процесів збагачення морських і океанічних залізо-манганевих утворень.

Ключові слова: мінерали мангану, перетворення кристалічної структури, рентгенівська дифракція.

I. A. Suchkov, PhD geology and mineralogy, associate professor
Department of Physical and Marine Geology
Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine
gsuchkov@gmail.com

TRANSFORMATIONAL CONVERSIONS OF MANGANESE HYDROXIDES FROM FERROMANGANESE DEPOSITS OF THE WORLD OCEAN UNDER THE INFLUENCE OF TEMPERATURE

Abstract

The paper is aimed at investigation and characterization as well as at crystal-chemical interpretation of products of thermo conversions of manganese hydroxides from ferromanganese deposits from different areas in the World Ocean. The results of research which are represented in this paper give notions about features of crystal-chemical conversions of manganese minerals with different types of crystal structure, different chemical composition and genesis when they are heated. This allows to generate new diagnostic criteria of these minerals and valuation of such type of mineral resources. Such common minerals, in marine and oceanic nodules, as vernadite, birnessite, buzerit I, mixed-layer asbolan– buzerit, todorokit and pyrolusite, were selected for further research. The samples were taken in certain way to have one mineral phase of manganese hydroxide which is represented by two preparations: one of which is with high ratio of iron and manganese, and the other one with low ratio, and with different quantities of nickel, cobalt and copper.

To study changes of mineral composition of ferromanganese deposits the samples were heated in consecutive order in the range of temperatures 20-900⁰ C. The mineral composition of initial samples and the products of annealing was determined by means of x-ray diffraction.

Transformations of manganese hydroxides under the influence of high temperatures are as follows: if iron is a dominant component in the initial sample, hematite and yakobsite will be formed; if manganese content will be increased in the initial sample then hematite is absent in the products of annealing and along with yakobsite such mineral as biksbiit appears. Later on, with incensement of manganese content in the initial sample such mineral as gausmanite appears in the products of annealing which corresponds to the area of disruption of miscibility in the system. Along with farther incensement of the ratio between iron and manganese, such mineral as yakobsite cannot be formed anymore and the quantity of gausmanite increases. Initial mineralogical composition of the sample determines the character of conversions of crystal lattice up to 700⁰ C. The composition of the final products of annealing depends first of all on the ratio Mn/Fe in the sample.

Thus, the trend of transformation of manganese hydroxides from marine and oceanic ferromanganese deposits under the influence of heating depicts commonality of their structure. Under the influence of temperature on manganese-oxygen octahedrons only the way of connection between layers and bands and their order can be changed. The scheme of transformational conversions of manganese hydroxides is suggested in the paper.

Keywords: minerals manganese, conversion of the crystal structure, X-ray diffraction.