

Е. С. БАЗИЛЕВСКАЯ

К ВОПРОСУ О ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПИРОЛЮЗИТА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 14 I 1970)

Роль термического метода анализа для идентификации окисных марганцевых минералов, в частности манганита и пиролюзита, известна (^{1, 4}).

На рис. 1 приведены термические кривые образцов кристаллических разновидностей этих минералов. Наиболее характерными эффектами следует считать первые эндотермические пики: для манганита 360°, для пиролюзита 640°. Общими для этих минералов являются высокотемпературные эндоэффекты при 980—1000 и 1170—1200°. В обоих случаях эндоэффекты связаны с диссоциацией образующейся при нагревании этих минералов $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ в $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (980—1000°) и полиморфному превращению $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ в $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (⁴). Типичными эти эффекты являются и для браунита, термические преобразования которого начинаются с температуры 980° или несколько выше. Гаусманит дает первый эндоэффект около 1100—1200°. Приведенные значения температур имеют ориентировочный характер, так как в зависимости от генезиса минерала, его кристаллической структуры, условий нагревания и пр. температурные эффекты могут несколько сдвигаться.

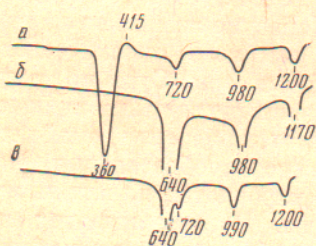


Рис. 1. Термические кривые нагревания на воздухе. а — манганит; б — пиролюзит кристаллический; в — то же, скрытокристаллический

Естественно, что сходные эффекты на термограммах манганита и пиролюзита не могут интерпретироваться как наличие примеси браунита или гаусманита к этим образцам, а лишь отражают особенности их собственных термических превращений.

Таким образом, для определения минерального состава марганцевых руд методом термического анализа можно с уверенностью использовать только первые эндотермические эффекты, иногда соотношения манганитового и пиролюзитового эффектов. Все последующие, более высокотемпературные, эндоэффекты обычно не могут быть расшифрованы однозначно.

Как можно видеть в ряде работ (^{2, 4, 5}), на термических кривых пиролюзита в пределах эндоэффекта 640—680° отмечается дополнительный более слабый эндоэффект при 720° (рис. 1, в). По мнению Е. Я. Роде (⁴), этот перегиб связан с примесью $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ к природным образцам пиролюзита. Иными словами, признается существование $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ в качестве самостоятельного минерала, названного автором α -курнакитом. Позднее при характеристике руд Никопольского бассейна В. И. Грязнов (⁵) отмечал, что главным компонентом окисленных руд является α -гидрокурнакитовый твердый раствор.

Обращаясь к монографии Е. Я. Роде (⁴), в которой впервые было введено в минералогию понятие об α -курнакит, следует напомнить приведенные автором характерные для этого соединения показатели: по химическому составу это трехокись марганца; первый эндотермический эффект для $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ отмечается при 720°; констатируется рентгеноаморфное состояние этого соединения. При обычных условиях термической обработки

α -курнакит остается аморфным, не дает соответствующих линий на рентгенограмме и, таким образом, не может быть установлен рентгенографически (4). Последнее обстоятельство лишает смысла понятие об α -курнакитовом твердом растворе, так как твердые растворы могут образовывать только рентгеноструктурные вещества.

Как рассмотрено выше, перегиб на термической кривой при 720° не является первым эффектом на термограммах пиролюзита, он следует непосредственно за пиролюзитовым и не может однозначно свидетельствовать о наличии какой-нибудь примеси.

Нами был проделан следующий опыт. Был взят образец хорошо окристаллизованного пиролюзита № 2027 из месторождения Кубы (материал Е. А. Соколовой), термическая кривая которого приведена на рис. 2а. Химический состав этого образца (см. ниже) показывает полное отсутствие марганца какой-нибудь иной валентности кроме MnO_2 . Рентгенограмма этого пиролюзита также не фиксирует никаких других линий, кроме типичных для пиролюзита (табл. 1).

Затем этот пиролюзит был подвергнут усиленному растиранию в агатовой ступке в течение 10—15 мин. Кривая нагревания более тонкорастертой фракции этого образца приведена на рис. 2б. Как можно видеть, в этом случае отчетливо отмечается перегиб при 720°.

Тот факт, что степень измельчения вещества влияет на результаты термического анализа, достаточно известен в этой области исследований, однако в приложении к марганцевым рудам, это, по-видимому, следует подчеркнуть особо. По данным Ковалева (3), длительное сухое растирание вещества может превратить кристаллическое вещество в аморфное. Интересно, что при растирании пиролюзита отмечается изменение кривой нагревания, в то время как рентгенограмма того же образца не обнаруживает никаких изменений (табл. 1).

Как показывает опыт, при подготовке марганцевых минералов для термического анализа следует отказаться от растирания. Их следует дробить и просеивать через сито, при этом оптимальным размером обладает фракция 0,05—0,01 мм.

Проверка ряд образцов пиролюзита с учетом правильной предварительной подготовки проб для термического анализа показала, что некоторые разновидности этого минерала из Никопольского месторождения дают на кривых нагревания перегиб при 720°. Например, обр. № 9/60 из коллекции П. Ф. Андрущенко (рис. 2в) представляет собой конкрецию вторичного пиролюзита скорлуповатого строения с пустотами. Под микроскопом видно, что основная масса его представлена скрытокристаллической разновидностью пиролюзита и только на краях пустот наблюдаются зерна идиоморфного пиролюзита.

Данные химического анализа указывают на отсутствие в этом образце марганца низших валентностей при содержании MnO_2 89,20% (SiO_2 2,73, Fe_2O_3 2,58, CaO 2,57, Na_2O 0,16, K_2O 0,31, H_2O ± 1,93, P_2O_5 0,09%, TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , BaO , MnO , CO_2 и C нет). Рентгенограмма этого пиролюзита, приведенная в табл. 1, дает линии, характерные для этого минерала без каких-либо примесей. Тем не менее кривая нагревания образца имеет характерный перегиб в ходе пиролюзитового эндоэффекта при 720°.

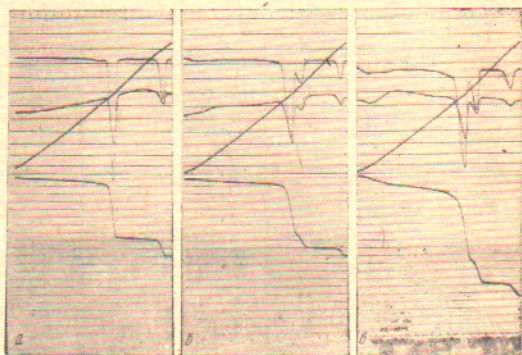


Рис. 2. Дериватогаммы пиролюзита. а — крупнокристаллический; б — то же, тонкорастертая фракция; в — скрытокристаллический

Таблица 1

Рентгенограммы образцов пиролюзита

№№ пп.	Эталон по (10)		Обр. № 2027 крупнокристал.		Обр. № 2027 растертый		Обр. № 9/60 скрытокристал.	
	l	d, Å	l	d, Å	l	d, Å	l	d, Å
1	1	(3,422)	2	3,42	2	3,45	2	3,42
2	10	3,418	10	3,10	10	3,12	10	3,10
3	1	2,644						
4	9	2,404	9	2,40	9	2,40	8	2,40
5	1	2,324						
6	2	2,202	3	2,20	4	2,19	4	2,23
7	8	2,108	8	2,11	8	2,11	6	2,12
8	4	1,954	4	1,96	3	1,97	4	1,98
9	2	1,786	3	1,79	3	1,79	4	1,81
10	1	1,712	2	1,72	3	1,72	2	1,89
11	10	1,622	10	1,62	10	1,62	10	1,63
12	8	1,555	7	1,56	6	1,55	4	1,57
13	8	1,434	7	1,43	7	1,43	4	1,43
14	3	1,393	3	1,40	3	1,39	4	1,38
15	2	1,308						
16	8	1,302	9	1,31	9	1,30	8	1,31
17	1	1,25	3	1,25	2	1,25		
18	2	1,201	1	1,20	2	1,20	1	1,20
19	2	1,16	3	1,16	4	1,16	2	1,16
20	3	1,12	4	1,12	4	1,12	3	1,12
21	7	1,054	9	1,05	9	1,05	7	1,05
22	5	1,036	8	1,03	6	1,03	5	1,03
23	7	1,023						
24	4	0,998						
25	4	0,979						
26	4	0,955						

Сопоставление минераграфических исследований с данными термического анализа для ряда образцов пиролюзитовых руд позволяет сделать вывод, что характерную термограмму с перегибом при 720° имеют скрытокристаллические разновидности пиролюзита. Явно кристаллические образцы дают термограмму, типичную для эталона пиролюзита, известного как β-модификация MnO₂ (4, 5).

Очевидно, следует выделить и вторую модификацию природного пиролюзита на основании данных термического анализа, характерную для скрытокристаллических разновидностей этого минерала.

До сих пор термограммы пиролюзита с перегибом при 720° интерпретировались в литературе как смеси пиролюзита с α-курнакитом ((5, 6) и др.).

Для расшифровки качественных различий в термических превращениях этих двух разновидностей пиролюзита в термической лаборатории Геологического института АН СССР были сделаны приведенные на рис. 2а, б дериватограммы, позволяющие констатировать количественные изменения веса образца при нагревании. В сочетании с данными химического анализа кривые потери веса позволяют весьма точно объяснить характер преобразования образца в процессе нагревания.

В качестве примера рассмотрим описанный выше образец пиролюзита № 2027 с химическим составом: SiO₂ 1,67, Fe₂O₃ 2,69, CaO 0,20, Na₂O 0,11, K₂O 0,27, H₂O± 1,32, CO₂ 0,28, P₂O₅ 0,01%, TiO₂, Al₂O₃, MgO, BaO, С и MnO нет; содержание MnO₂ составляет 94,14%.

В процессе нагревания до 1050° происходит восстановление 94,14% MnO₂ до состава Mn₃O₄, что в пересчете на этот окисел составляет 82,66%, т. е. сопровождается потерей веса в 11,58%.

Расчет по кривым потери веса проводился следующим образом. Навеска образца 200 мг. Шкала для записи потери веса соответствует 50 мг, т. е. 25% веса образца. Эта шкала разделена на 20 крупных делений, каждое

из которых соответствует 1,25% от веса образца; более мелкие деления увеличивают точность расчета до 0,13%.

Обращаясь к дериватограмме, нетрудно подсчитать, что действительная потеря веса обр. № 2027 при нагревании составляет 11,50%, что хорошо увязывается с теоретическими расчетами по данным химического анализа 11,58%. Однако до растирания кривая потери веса имела два резких перегиба: при 680° и при 980° (см. рис. 2а). Выше указывалось, что первый пиролюзитовый эффект связан с восстановлением MnO_2 до Mn_2O_3 . Перелом на кривой потери веса составляет 8,50% при этой температуре. Данная величина хорошо увязывается с расчетом по результатам химического анализа: 94,14% MnO_2 дает 85,67% Mn_2O_3 , т. е. сопровождается потерей веса в 8,47%.

Следующий, браунитовый, эффект при 980° является следствием восстановления Mn_2O_3 до Mn_3O_4 ; величина его по кривой потери веса 3,00%, также соответствует расчетной: 85,67% Mn_2O_3 , теряя кислород, дает 82,66% Mn_3O_4 , т. е. сопровождается потерей веса в 3,01%. Несколько иной конфигурацией обладает кривая потери веса тонкорастертой фракции этого образца. Давая одинаковую суммарную величину потери веса с рассмотренной выше кривой, на отдельных этапах кривая пиролюзита имеет различный вид.

Потеря веса, соответствующая пиролюзитовому эффекту, в сочетании с перегибом при 720° составляет 10,25%, что превышает расчетную для перехода MnO_2 в Mn_2O_3 (8,47%) и свидетельствует о непрерывном процессе восстановления части образца до Mn_3O_4 ($MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$).

Это же подтверждается соответственно меньшей потерей веса при 980°, когда весь образец достигает состава Mn_3O_4 . По кривой потери веса, перелом при этой температуре составляет всего 1,25% веса образца и при теоретическом пересчете соответствует преобразованию лишь 36,76% Mn_2O_3 в Mn_3O_4 , а не 85,67%, как это имело место для крупной фракции образца.

Таким образом, после растирания большая часть образца, 48,91% по Mn_2O_3 , претерпевает превращение при более низкой температуре (720°).

Известно, что такая температура восстановления до Mn_3O_4 характерна для α -модификации Mn_2O_3 (⁴, ⁷⁻⁹). Следовательно, особенность термического превращения тонкорастертого (скрытокристаллического) пиролюзита заключается в непрерывном преобразовании части MnO_2 до Mn_3O_4 через переходную фазу — α - Mn_2O_3 , являющуюся продуктом термического синтеза, а не примесью природного минерала.

В заключение следует подчеркнуть, что причинами возникновения перегиба при 720° на термических кривых пиролюзита являются: 1) наличие скрытокристаллической разновидности пиролюзита; 2) неправильная подготовка образцов к термическому анализу. Ни один метод исследования не подтверждает наличия минерала α -курнакита в природных образцах пиролюзита. Других данных о присутствии этого минерала в природных условиях в литературе нет.

Геологический институт
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Ф. Андрущенко, Тр. Инст. геол. наук, в. 150, сер. 16 (1954). ² Е. С. Базилевская, И. М. Варенцов, Сборн. Марганцевые месторождения СССР, 1967. ³ Г. А. Ковалев, Зап. Всесоюз. мин. общ., сер. 2, 86, в. 3 (1957). ⁴ Е. Я. Роде, Кислородные соединения марганца, 1952. ⁵ В. И. Грязнов, в кн.: Никопольский марганцеворудный бассейн, 1964. ⁶ Л. О. Станкевич, Изв. Днепропетровск. горн. инст., 34 (1957). ⁷ M. Le Blanc, G. Wehner, Zs. phys. Chem., 168, 59 (1934). ⁸ E. Verwey, J. de Boer, Rec. trav. chim. Pays — Bas., 55, 531 (1936). ⁹ P. Dubois, Ann. Chim. Phys., 8, 411 (1936). ¹⁰ В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, 1957.