Mineralogical features of Ca-phyllomanganate (rancieite) from the Kremikovtsi deposit

Margarita Vassileva, Kalin Ruskov

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

Key words: phyllomanganate (rancieite), SEM, TEM, XRD, MPA

Abstract. Rancieite was detected in the limonites from the Kremikovtsi 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), supergene calcite and barite. Rancieite forms fine-flaked aggregates, sometimes with fan-like structure and incrustations with brownish-red colour, bright metallic lustre and very low hardness and density. 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 results from the electron microdiffraction showed the presence of both monocrystal rancieite and fine rancieite-todorokite admixtures. The powder-diffraction data correspond to the standards (JCPDS 22—718). EPMA results indicate that Mn (MnO_2 = 71.73—76.28 wt. %) and Ca (CaO = 6.44—10.94 wt. %) are rancieite's major components. In addition, increased Mg (MgO = 1.64—2.69 wt. %) and Ba (BaO = 2.89—2.94 wt. %) contents are also detected. The IR spectrum well corresponds to the rancieite spectra reported by Potter and Rossman (1979). It is characterized by the presence of a main absorption band 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 deposit. However, according to Chukhrov et al. (1979) the presence of fine rancieite-todorokite admixtures are probably results of the transformation from todorokite into rancieite due to the influence of superficial Ca-bearing solutions.

Минераложки особености на Ca-филоманганат (рансиеит) от находище Кремиковци

Маргарита Василева, Калин Русков

Рансиеитът е недостатъчно добре изучен Ca-Mn хидроксид със състав, съответстващ на идеализираната формула $(Ca,Mn)Mn_4O_9.3H_2O$ (Richmond et al., 1969 — по Barrese et al., 1986). Bardossy and Brindley (1978) и Potter and Rossman (1979) допускат, че структурата на минерала е слоиста, аналогична на бирнеситовата, от която се отличава само по състава на междуслоевите катиони. Подобни възгледи се споделят и от Чухров и др. (1979), разглеждащи рансиеита и бирнесита като филоманганати — минерали със слоиста структура от халкофанитов тип, основана на слоеве от съединени по страничните им ребра $[MnO_6]$ октаедри, алтернириращи със слоеве от нисковалентни катиони (Ca, Na, K, Mg и др.) и молекули H_2O. Бирнеситовата структура се различава от тази на халкофанита с наличието на неподредени ваканции в октаедричните слоеве и с позициите на междуслоевите катиони (Чухров и др., 1979; Post, Veblen, 1990). Бирнеситовата група минерали според Post (1999) включва изоструктурните с бирнесита фази рансиеит и таканелит и има обща формула

$$(Na, Ca, Mn^{2+})Mn_7^{4+}O_{14}.2{,}8\,H_2O.$$

В природни условия са установени твърди разтвори на рансиеит с неговите Mn и Zn-аналози, съответно, минералите таканелит
$(Mn^{2+}, Ca)\ Mn_4^{4+}O_9.3\ H_2O$
и шимооит $(Zn, Ca)Mn_4^{4+}O_9\ .3{,}85\ H_2O$ (Kim, 1991, 1993, 2002).

Фазите от бирнеситовата група се срещат в зоните на окисление на мангановорудни находища, Fe-Mn океански конкреции и в почвите, като правило под формата на финозърнести до финодисперсни образувания с ниска структурна подреденост, което затруднява тяхното изучаване. През последните години се извършват интензивни изследвания предимно на синтетични фази от бирнеситовата група, във връзка с потенциалното им приложение като молекулни сита, сорбенти на тежки метали и радиоактивни елементи, йонообменници, катоди и др. (Post, 1999). Синтезирани са филоманганати от рансиеитов тип, за изучаване приложимостта им като катоди за литиеви батерии (Leroux et al., 1995). Експерименталните изследвания, проведени от Duff et al. (1999), показват, че природният рансиеит е много добър селективен сорбент на Pu и може да бъде използван за решаването на екологични проблеми, при съхраняването на високоинтензивни отпадъци (high level wastes - hlw) и отработено ядрено гориво.

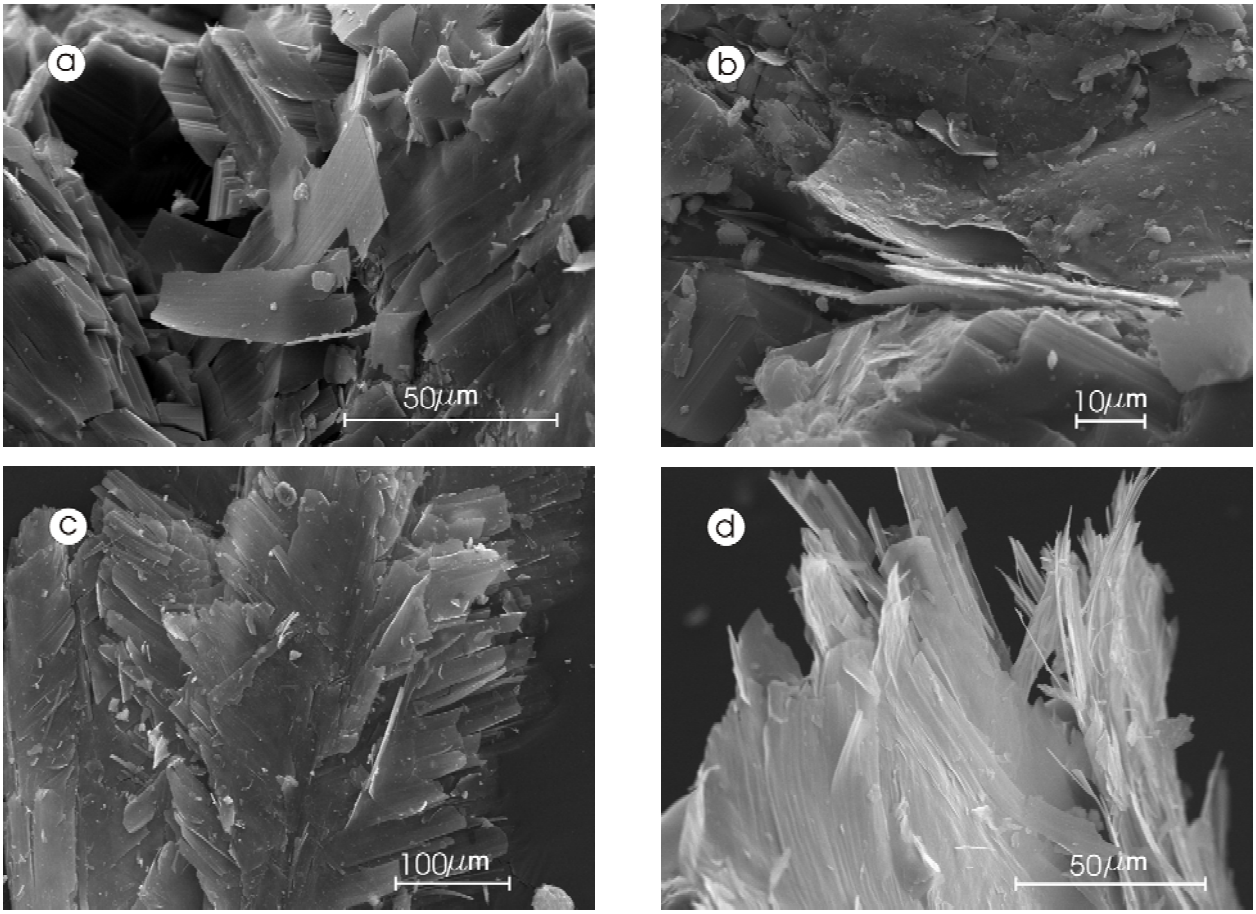
Находки на рансиеит в страната ни са установявани в окислителната зона на находище Кремиковци (Радонова и др., 1967) и в манганова минерализация при с. Раклица, Карнобатско (Василева, Банушев, 1994; Banushev, Vassileva, 1994). Според Радонова и др. (1967) описваната от Василев и др. (1959) първа находка на рансиеит в България от манганови руди във Варненско е недостоверна, за което свидетелстват рентгенографските и термографски данни на фазата.

В находище Кремиковци рансиеитът е наблюдаван в миналото от Радонова и др. (1967) в тясна асоциация с железни и манганови оксиди и хидроксиди сред празнини и кухини в лимонитите. 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 фередоломит-анкерит и сулфиди. Съставени са главно от от Fe и Mn оксиди и хидроксиди - гьотит, вторичен хематит, лепидокрокит, романешит, минерали от изоструктурната серия криптомелан-холандит-коронадит, пиролузит, манганит. По-рядко се срещат нсутит, халкофанит, тодорокит и рансиеит. В зоната на окисление присъстват и супергенни карбонати, сулфати, сулфиди и др.

Наличие на рансиеит и рансиеит с примеси от тодорокит бе установено както сред лимонитите, така и сред вместващите орудяването доломитизирани варовици, сред по-високите хипсометрични нива в находището (х-т 604). Целта на настоящите изследвания е изучаване на морфоложките, структурните и спектроскопските особености и химизма на рансиеита, с оглед получаване на по-детайлна характеристика на минерала, като се има предвид, че публикуваните в литературата данни за изследваната фаза в повечето случаи са неоднозначни и противоречиви. 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 нехомогенни фази, представляващи най-често механични смеси на рансиеит с тодорокит или на тодорокит с други минерали.

Методика. За изучаване на рансиеита са проведени електронно-микроскопски изследвания (СЕМ и ТЕМ), рудна микроскопия, рентгеноструктурни изследвания, количествени рентгеноспектрални микроанализи и инфрачервена спектроскопия. СЕМ е извършена със сканиращи електронни микроскопи JEOL JSM-T 20 и JEOL Superprobe 733. ТЕМ е проведена в препарати суспензии, с трансмисионен електронен микроскоп JEM 100 C с разрешителна способност 7 Å, оборудван с гониометър и ED приставка „Kevex 5100“. Регистрирани са електронограми от плоскостта (001) на люспести рансиеитови индивиди и рансиеит-тодорокитови частици. Рентгеноструктурните анализи са направени с апарат TUR-M-60 (камера с d = 57,3 mm). Количествените рентгеноспектрални микроанализи (РСМА) са извършени на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 35 CF, с рентгенов микроанализатор Tracor Northem TN-2000. Инфрачервените спектри на изследваната фаза са регистрирани с ИЧ спектрофотометър UR-10.

Форми на срещане и електронномикроскопски изследвания. Наличие на рансиеит бе установено в шупли и празнини в лимонитите в тясна асоциация с Fe и Mn оксиди и хидроксиди (гьотит, лепидокрокит, вторичен хематит, романешит, криптомелан-холандит), супергенен калцит и барит. Минералът образува финолюспести, на места ветриловидно подредени агрегати и кафяво-червеникави 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. Сред вместващите скали се среща под формата на финолюспести агрегати, отложени по повърхността на прозрачно-бистри ромбоедрични индивиди от супергенен калцит, или проникващи в тях, на места съпътствани от черни, саждести, рентгеноаморфни Mn хидроксиди. Асоциацията на рансиеита със супергенен калцит е твърде характерна и отбелязвана и от други изследователи (Ertl et al., 2005). Люспестите рансиеит-тодоро-



Фиг. 1. СЕМ микрофотографии на рансиеит и рансиеит-тодорокитови агрегати: a, b) рансиеит — люспести индивиди и агрегати в асоциация със супергенен калцит; c, d) рансиеит-тодорокитови агрегати

китовите агрегати се отличават с бронзовозлатисти или сребристо-сиви оттенъци и много силен блясък и най-често са отложени върху коломорфен гьотит. При допир лесно се разрушават.

При проведените ТЕМ изследвания на различини рансиеитови образци, са регистрирани електронограми на монокристален рансиеит и на рансиеит с примеси от тодорокит. При извършените СЕМ наблюдения е установена люспеста, плочеста морфология на отделните самостоятелни рансиеитови индивиди, чиято големина достига до стотина μm, а дебелината — под 1 μm (фиг. 1 a, b). Рансиеит — тодорокитовите агрегати показват плочеста, люспеста морфология, в някои случаи с много характерна, своеобразна паралелна дезинтеграция на отделни фрагменти (с широчина няколко десетки μm) или влакна — с дебелина под 1 μm (фиг. 1 c, d).

Химичен състав. Данните от проведените РСМА на рансиеит от находище Кремиковци показват, че основните компоненти в минерала са представени от Mn (MnO_2 = 71,73—76,28 тегл. %) и Ca (CaO = 6,44—10,94 тегл. %). Установяват се и повишени концентрации на Mg (MgO = 1,64—2,69 тегл. %), Ba (BaO = 2,89—2,94 тегл. %) и Fe (Fe_2O_3 = 0—1,28 тегл. %). Наличието на Fe_2O_3 най-вероятно е свързано с механични примеси от гьотит в анализирания минерал. Литературните данни за химизма на рансиеита в повечето случаи са неоднозначни, поради характерната за фазата нехомогенност. Рансиеит с високо съдържание на Ca е установен от Ertl et al. (2005), а с повишени съдържания на Mg и Ba — от Barrese et al. (1986). Изчислени са следните кристалохимични формули на изследваната фаза:
$(Ca_{0,53}Mg_{0,31}Ba_{0,09}K_{0,07})_{1,00}Mn^{4+}{}_{4,02}O_9.2{,}58H_2O$;
$(Ca_{0,88}Mg_{0,20}Ba_{0,09}K_{0,04})_{1,21}Mn^{4+}{}_{3,91}O_9.2{,}86H_2O$
и $(Ca_{0,92}Mg_{0,19}Ba_{0,09}K_{0,04})_{1,24}Mn^{4+}{}_{3,89}O_9.2{,}91H_2O$.

Праховите рентгенови данни на рансиеита от находище Кремиковци са много близки до тези на рансиеит от находищата Аккерман и Шелия, Урал, Русия (Чухров и др., 1979) и съответстват на еталонните (JCPDS 22-718). Регистрираните дебаеграми на рансиеит от находището, показват няколко на брой рефлекси със следните d — стойности (Å): 7,4 (10); 3,74 (7); 2,48 (6); 2,36 (6); 2,07 (3); 1,766 (3); 1,431 (6) и 1,403 (1). Публикуваните досега в литературата рентгено-

ви данни на минерала са индексирани на базата на хексагонална елементарна клетка. За пръв път Ertl et al. (2005) описват кристален рансиеит, чиято дебаеграма се характеризира с голям брой линии (19) и с помощта на детайлни структурни изследвания установяват, че минералът най-вероятно е тригонален.

Инфрачервеният спектър на рансиеит от находище Кремиковци е близък до този на рансиеит от провинция Ориенте, Куба (Potter, Rossman, 1979). Характеризира се 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 заснетия ИЧ спектър се наблюдават уширени абсорбционни ивици при 1660 cm^{-1} и в интервала 3420—3540 cm^{-1}, свидетелстващи за наличието на молекулна вода в минерала. Според Potter and Rossman (1979) в ИЧ спектри на рансиеита могат да бъдат наблюдавани известни различия, свързани с различната степен на структурна подреденост. Същите автори подчертават, че в някои случаи ИЧ спектри на неподредени фази от рансиеит, бирнесит и тодорокит са твърде сходни помежду си, но разграничаването им е възможно 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}.

В окислителната зона на находище Кремиковци рансиеитът има супергенен произход. Наличието на примеси от тодорокит в някои от изследваните рансиеитови образци според Чухров и др. (1979) може да бъде обяснено с образуването на минерала за сметка на трансформация на тодорокит, в резултат на въздействието на повърхностни, набогатени на Ca разтвори, извлечен от вместващите карбонатни скали.

Литература

Василев, Л., Н. Запрянова, Н. Никифоров. 1959. Изследвания върху манганови руди и включващия ги комплекс от Варненско. — *Год. у-ние за геол. проучвания, 8,* 139—210.

Василева, М., Б. Банушев. 1994. Върху манганова минерализация при с. Раклица, Карнобатско. — *Год. МГУ, 40, 1,* 79—85.

Радонова, Т. Г., Й. Даскалова, Л. Пунев. 1967. Рансиеит, коронадит и байделит — нови минерали за железорудното находище Кремиковци. — *Изв. Геол. и-т, сер. геохим., минерал. и петрогр., XVI,* 127—133.

Чухров, Ф. В., А. И. Горшков, А. В. Сивцов, В. В. Березовская, Е. С. Рудницкая. 1979. О природе рансьеита. — *Изв. АН СССР, сер. геол., 11,* 71—81.

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. Ranciéite from Mazzano Romano (Latium, Italy). — *Mineral. Mag., 50,* 111—118.

Banushev, B., M. Vasileva. 1994. New manganese ore showings in the Eastern Srednogorie. — *C. R. Acad. bulg. Sci., 47, 6*, 33—36.

Duff, M. C., M. Newville, D. B. Hunter, P. M. Bertsch, S. R. Sutton, I. R. Triay, D. T. Vaniman, 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. Ranciéite crystals from Friesach, Carinthia, Austria. — *Eur. J. Mineral., 17,* 163—172.

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. Mineral. Mh., 5*, 233—240.

Kim, S. J., H. Choi, S. Chang. 2002. Zn analogue of rancieite, a new mineral from the Dongnam mine, Korea, — *18th IMA Meeting, Edinburg, Abstracts*, p. 140.

Leroux, F., D. Guyomard, Y. Piffard. 1995. The 2D rancieite-type manganic acid and its alkali-exchanged derivates: Part II — Electrochemical behavior. — *Solid State Ionics, 80, 3,* 307—316.

Post, J. E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. — *Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 96*, 3447—3454.

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.

Potter, R. M., G. R. Rossman. 1979. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. — *Amer. Mineral., 64*, 1199—1218.