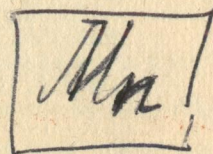


А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ

ЛАБОРАТОРИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ



МЕТАЛЛЫ
В ОСАДОЧНЫХ
ТОЛЩАХ

Суслов Арк. Тим.

*Все о марганце, железе,
и других металлах*

(Отдельный оттиск)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

1964 г.

А. Т. Сулов

МАРГАНЕЦ

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ МАРГАНЦА

Марганец — элемент VII группы периодической системы Д. И. Менделеева — является одним из распространенных в земной коре тяжелых металлов, имеющих исключительно большое значение в металлургии; его преимущественно кислородные соединения применяются также в электротехнике, химической, стекольной, лакокрасочной промышленности, в медицине и сельском хозяйстве.

Атомный вес марганца 54,93. Порядковый номер 25. Строение атома характеризуется следующей схемой расположения электронов на различных уровнях вокруг ядра (по Н. Бору):

	K	L	M	N
25 Марганец	2	2.6	2.6.5	2

В геохимическом отношении марганец причисляется к семейству железа вследствие сходства строения атома, близости радиусов ионов и сходству химических свойств. Он занимает центральное положение в этой группе элементов, располагаясь между титаном и хромом, с одной стороны, железом, кобальтом и никелем — с другой.

При некотором общем сходстве их электронной структуры, которое определяется одинаковым строением внешних валентных оболочек, марганец отличается числом и расположением электронов на внутренних орбитах, определяющих в значительной степени особенности его геохимического поведения. В отличие от ближайшего элемента хрома, атом марганца на самой внешней оболочке N имеет не 1, а 2 электрона. Такое же число так называемых обрамляющих электронов находится и на соответствующих оболочках атомов железа, кобальта и никеля, непосредственно следующих за марганцем. Однако каждый элемент в этом ряду последовательно как бы наращивает по одному электрону в следующем, более глубоко расположенном от поверхности слое M. На этой орбите у марганца находится 2. 6. 5 электронов, у железа 2. 6. 6, кобальта 2. 6. 7 и у никеля

2. 6. 8 электронов. Таким образом, марганец отличается от других элементов группы железа числом электронов на внешней и на следующей за нею оболочках при общей для элементов этой группы неустойчивой достраивающейся электронной конфигурации. В силу особенностей строения атома, марганец не в состоянии построить ион с прочной восьмиэлектронной оболочкой.

В геохимии марганца наибольшее значение имеют ионы трех степеней валентности: Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} и лишь в некоторых искусственных соединениях встречаются, кроме того, Mn^{6+} , Mn^{7+} . По последним данным в некоторых соединениях возможны также Mn^{1+} , Mn^{5+} .

Изменение числа электронов на оболочке M при наличии двух электронов на более внешней оболочке происходит несравненно труднее, чем у необравленных элементов; поэтому у марганца, как и у железа, наиболее легко теряются сами обрамляющие электроны с образованием ионов закиси марганца, соответственным образом возникают ионы закиси железа.

В связи с тем, что конфигурация двухвалентного иона марганца (2. 6. 5) является наиболее симметричной, так как составляет половину общего заполнения электронного облака, ион двухвалентного марганца обладает гораздо большей устойчивостью даже по сравнению с двухвалентным железом. По этой же причине ион трехвалентного марганца менее устойчив по сравнению с ионом трехвалентного железа.

Марганец образует лишь один устойчивый изотоп с массовым числом 55. Известен ряд искусственных радиоактивных изотопов марганца, полученных при бомбардировке элемента атомными частицами: Mn^{52} (с периодом полураспада $T_{1/2}=5,72$ дня) Mn^{54} ($T_{1/2}=310$ дней) Mn^{56} ($T_{1/2}=2,58$ часа), а также Mn^{57} ($T_{1/2}=1,7$ минут).

Неустойчивая электронная структура марганца обуславливает его способность к образованию ионов различной валентности и известную легкость перехода ионов одной валентности в другую в зависимости от небольшого изменения кислородного потенциала, pH среды, природы соединений и т. п. Ионы марганца различной валентности имеют настолько различные свойства, что по-существу ведут себя в геохимических процессах подобно различным элементам.

Ионы марганца различной валентности значительно отличаются между собою размерами радиусов, которые соответственно равны для Mn^{2+} —0,91 Å; Mn^{3+} —0,7 Å; Mn^{4+} —0,52 Å. Средние величины размеров радиусов ионов марганца по сравнению с радиусами других катионов определяют, как отмечал А. Е. Ферсман, широкие возможности замещения и вхождения марганца в кристаллические решетки различных минеральных соединений. Разновалентные ионы марганца отличаются

широкими пределами колебаний величин ионных потенциалов, которые характеризуют энергию ионов в кристаллической решетке соединений и в известной степени влияют на геохимическое поведение их в природных процессах. Ионные потенциалы для двух, трех и четырехвалентного марганца соответственно равны: 2,2; 2,4; 8,0.

В соответствии с этими величинами поведение двухвалентного марганца в природных процессах сходно с поведением Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и некоторых других элементов. Марганец вместе с ионами этих элементов легко переносится в ионных растворах и выпадает в сильно щелочных средах в виде гидратов основных и средних солей.

Трехвалентный марганец обладает более высоким ионным потенциалом и подобно катионам Fe^{3+} , Al , Ti и др. характеризуется легкостью осаждения при гидролизе солей в слабо щелочных средах в форме трудно растворимых гидратов, а при более высоких температурах в виде окислов.

Ионы четырехвалентного марганца в энергетическом отношении тяготеют к катионам с малыми ионными радиусами и сравнительно большими зарядами.

Величины ионных потенциалов и силы электрического поля, действующие на поверхность ионов, оказывают особенно большое влияние на характер и направление реакций в ионных и молекулярных растворах в процессах осадкообразования в зоне гипергенеза.

В этих условиях, как известно, наибольшую роль играют ионы четырехвалентного марганца, ионный потенциал которого равен 8. Особенности строения атома, различные свойства разновалентных ионов марганца, в том числе и различная их энергетическая характеристика, обуславливают в конечном итоге сложные пути миграции марганца и определяют известную приуроченность разновалентных ионов марганца к различным стадиям геохимического процесса. Можно говорить лишь, в общем, о большем значении ионов двухвалентного марганца в процессах глубинного минералообразования, повышенной роли Mn_2O_3 в промежуточной и конечной кристаллизации и об исключительном распространении ионов четырехвалентного марганца в зоне гипергенеза.

Ионы двухвалентного марганца особенно активны в высокотемпературных преобразованиях, происходящих в сравнительно глубоких частях земной коры. Соединения двухвалентного марганца имеют известное распространение в восстановительных условиях пегматитового и гидротермального процессов, преимущественно в конечные их стадии. Они характерны также для фаций карбонатных (родохрозитовых и манганокальцитовых) руд, образующихся в осадочных месторождениях при недостатке кислорода в условиях разложения органического вещества

и сероводородного брожения (в восстановительной геохимической фации, по Л. В. Пустовалову, 1933). Ионы двухвалентного марганца могут находиться также в растворе в природных водах, но в очень незначительной концентрации.

MnO_2 обладает свойством основного ангидрида, легко образующего соли, устойчивые в кислой и восстановительной средах.

Для иона Mn^{2+} характерна розовая окраска, которая, однако, обычно легко затухивается более сильным хромофором двухвалентного и трехвалентного железа, с которыми в эндогенных условиях марганец обычно находится в теснейшем сочетании.

Ионы трехвалентного марганца, по-видимому, играют особую роль в процессах, происходящих в так называемой метаморфической оболочке земной коры и нижней зоне стратисферы (по В. И. Вернадскому). В этой переходной обстановке, с существенно меняющимися условиями, соединения трехвалентного марганца находятся в сочетании либо с двухвалентным, либо с четырехвалентным марганцем.

В верхних частях метаморфической оболочки соединения трехвалентного марганца образуют иногда значительные скопления, возникающие нередко под влиянием процессов регионального или контактового метаморфизма за счет марганцевосновных, преимущественно осадочных образований.

Окисел трехвалентного марганца в изолированном виде чрезвычайно редко встречается в природе. В химическом отношении он представляет собою кислотный ангидрид, образующий разнообразные неустойчивые соли и сложные гидраты. Mn_2O_3 может также играть роль основного ангидрида, образующего с серной кислотой сульфаты, легко разлагающиеся водою на марганцевистую кислоту и марганцевистую соль закиси марганца. Трехвалентный марганец обладает фиолетово-красной окраской.

Большое значение в геохимии марганца имеет четырехвалентный марганец. В условиях доступа кислорода широко распространенные в природных образованиях соединения низких окислов марганца оказываются неустойчивыми, как известно, легко разлагаются, окисляются, образуя водные или безводные соединения четырехвалентного марганца, играющие исключительно большую роль в процессах гипергенеза. В химическом отношении MnO_2 обладает слабо выраженными свойствами кислотного ангидрида, образующего с основаниями многочисленные соли и сложные гидраты. В ряде случаев двуокись марганца играет также роль основного ангидрида.

Соли четырехвалентного марганца не устойчивы, однако MnO_2 и гидрат двуокиси марганца, находящиеся в природе в форме минеральных образований пиролюзита и вернадита, вследствие очень малой растворимости являются устойчивыми и наиболее распространенными соединениями в поверхностных процессах минералообразования. Эти особенности четырехва-

лентного марганца имеют большое значение при образовании в процессе осадконакопления и гипергенеза промышленных скоплений окисных марганцевых руд.

Соединения марганца более высоких степеней окисления в природе не известны. В лабораторных условиях в свободном виде окислы MnO_3 и Mn_2O_7 не устойчивы при обыкновенных температурах в связи с сильно выраженными окислительными свойствами. В химическом отношении они, в общем, обладают кислотными свойствами, образуют соли марганцевистой и марганцевой кислот — манганиты и перманганаты.

Марганец характеризуется отчетливо выраженными литофильными свойствами. Он концентрируется в силикатной фазе метеоритов и в литосфере, при этом в верхних частях ее марганец проявляет свойства оксифильного элемента. Наряду с этим, в металлургических процессах и в металлической фазе метеоритов марганец обнаруживает сидерофильные свойства. В наземных условиях, кроме того, отчетливо проявляются биофильные тенденции этого элемента.

В соответствии с многообразием своих геохимических черт марганец распространен в земной коре в самых различных формах. Огромное количество его находится в виде молекул и их соединений в горных породах, минералах и природных водах. Кроме того, он входит в состав всех растений и животных организмов и, наконец, в состоянии чрезвычайного рассеяния находится в различных природных образованиях в ничтожно малых количествах.

Весовой кларк марганца для земной коры равен $0 \cdot 10\%$. Среднее содержание элемента довольно закономерно повышается от кислых пород к породам основного состава. Для гранитов, включая эффузивные разности — липариты, риолиты и т. п., по данным А. П. Виноградова, весовой кларк равен $6 \cdot 10^{-2}\%$; для пород среднего состава диоритов и андезитов $1,2 \cdot 10^{-1}\%$; для основных пород — базальтов, габбро, норитов и диабазов — $2,2 \cdot 10^{-1}\%$.

По имеющимся в настоящее время данным содержание марганца в дунитах, пироксенитах и перидотитах составляет $1,3 \cdot 10^{-1}\%$, а содержание марганца в силикатной фазе каменных метеоритов составляет $2,96 \cdot 10^{-1}\%$, что указывает на некоторое общее повышение среднего содержания этого элемента в глубинной оболочке ультраосновных пород, ниже базальтового слоя земной коры.

По подсчетам А. Е. Ферсмана, среднее содержание марганца для земного шара в целом определяется в 0,18 вес. %. В осадочных породах среднее содержание марганца (по данным А. П. Виноградова) составляет $6,1 \cdot 10^{-2}\%$. Во всех типах осадочных пород Русской платформы среднее содержание марганца (по данным А. Б. Ронова) составляет $5,3 \cdot 10^{-2}\%$. Из глав-

ных групп осадочных пород наиболее высоким содержанием марганца обладают (по Д. Грийну) глинистые сланцы — $6,7 \cdot 10^{-2}\%$, песчаники $3,85 \cdot 10^{-2}\%$ и карбонатные породы — $1,3 \cdot 10^{-2}\%$. В живом веществе марганец составляет в среднем, согласно подсчетам А. П. Виноградова, от 10^{-3} до $10^{-2}\%$. Содержание марганца в морской воде очень низкое — всего лишь $4 \cdot 10^{-7}\%$.

Значительное количество марганца находится в океанических осадках в виде корок и конкреционных образований, покрывающих громадные пространства дна океана. Среднее содержание этого элемента в современных глубоководных океанических осадках составляет $2,3 \cdot 10^{-1}\%$.

Наряду с другими элементами семейства железа, обладающими определенными литофильными свойствами, марганец занимает переходное положение между породообразующими (так называемыми петрогенными элементами) и типичными элементами рудных месторождений (металлогенными элементами). Вследствие этого, как отметил А. Н. Заварицкий, геологические процессы формирования месторождений марганца и других элементов этой группы во многом сходны с процессами образования горных пород.

Марганец, подобно железу, кобальту, никелю, алюминию, кальцию и некоторым другим элементам, обладает довольно большой способностью к концентрации. При сравнительно небольшом кларке он образует крупные скопления с высоким содержанием металла.

Средняя способность концентрации, выражаемая так называемым кларком концентрации, для марганца в осадочных месторождениях обычно определяется в 400—500. Эта величина в десятки раз меньше кларка концентрации золота, ртути, сурьмы, почти в 50 раз выше железа и в несколько сотен раз превышает кларк концентрации кремния и алюминия в аналогичных по условиям образования осадочных скоплениях.

Несмотря на исключительно широкое, почти повсеместное распространение марганца в различных зонах Земли, крупные промышленные концентрации этого элемента связаны почти исключительно с процессами осадкообразования и гипергенеза и лишь отчасти с процессами эндогенного минералообразования. Условия нахождения и поведение различных соединений марганца в этих природных процессах отличаются рядом особенностей.

В эндогенных условиях марганец чрезвычайно широко распространен в различных минеральных образованиях в форме изоморфных примесей, замещающая Mg, Fe, Ca. В небольших количествах он входит в кристаллические решетки многочисленных алюмосиликатов, алюмоборосиликатов, феррисиликатов, фосфатов, ферритов, титанониобатов и многих других минералов. В эндогенных условиях, по существу, громадное количество

марганца фиксируется в чрезвычайно обширной группе бедных изоморфных смесей, в которых марганец составляет лишь ничтожные доли процента от веса минералов. Так называемые богатые изоморфные смеси, к которым, согласно В. И. Вернадскому, можно отнести минералы с содержанием марганца, несколько превышающим 1%, оказываются менее распространенными. Лишь немногие минеральные виды, образующиеся при эндогенных процессах в условиях значительных температур и давлений, обладают повышенным содержанием марганца, и совершенно незначительно число минералов, образующихся в этих условиях, содержит марганец в качестве главной составной части.

В форме изоморфной примеси марганец находится также в разнообразных минералах, возникающих в высокотемпературные стадии метаморфизма марганцевистых осадков. Самостоятельные марганцевые минералы, нередко в значительных количествах, находятся в контактово-метасоматических и особенно в гидротермальных жильных образованиях. Значительное количество богатых марганцевых минералов связано с процессами умеренного регионального метаморфизма марганценосных осадков.

Концентрация ионов марганца в первичном расплаве обычно бывает недостаточной для образования марганцевых минералов; поэтому при процессах магматической кристаллизации горных пород марганец, как уже упоминалось, находится в виде незначительной изоморфной примеси в составе разнообразных породообразующих минералов: пироксенов, роговых обманок, слюд. В щелочных породах и связанных с ними магматических сегрегациях в небольшом количестве образуется, по существу единственный, сравнительно богатый марганцем минерал — астрофиллит. В этом сложном титаносиликате содержится от 3,8 до 12,5% марганца.

По сравнению с начальными периодами геохимической эволюции магматического процесса марганец несколько более энергично накапливается совместно с кальцием в гранитных и щелочных пегматитах, в пневматолитовых образованиях и особенно в гидротермальных жилах. Он фиксируется здесь в сравнительно богатых марганцем титанонибатах, манганоколумбитах, танталите, марганцевых вольфрамитов, особенно в богатом марганцем гюбнерите, в марганцевом апатите, родоните, в фосфатах и в виде значительной изоморфной примеси в ряде других минералов. В гидротермальных рудных жилах марганец фиксируется в виде скоплений родонита, манганокальцита, более редких — алабандина и гауерита, а также иногда в виде браунита, манганита, пиролюзита и карбонатов марганца.

В искусственных силикатных расплавах образуются простые богатые марганцем метасиликаты и соединения типа $3\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Орто- и метасиликаты марганца, хотя и встречаются

в изверженных породах, но относятся почти исключительно к метаморфическим образованиям. В горных породах нередко находится марганцевый оливин-тефroit, образующий богатые изоморфные смеси с фаялитом в виде минералов манганфаялита и кнебелита.

Среди богатых марганцем силикатов наибольшим распространением пользуется родонит. В ассоциации с ним находятся также более редкие минералы, как бустамит, фовлерит, пироксмангит и некоторые другие, входящие в группу так называемых пироксеноидов, сходных с пироксенами, но отличающихся от последних строением кристаллической решетки. Эти и разнообразные другие, сравнительно богатые марганцем, минералы связаны главным образом с проявлением регионального метаморфизма марганецосодержащих, преимущественно осадочных пород, с контактово-метасоматическими, скарновыми образованиями, с высокотемпературными гидротермальными жилами. В подобных условиях образуются также марганецосодержащие силикаты сложного состава. К их числу относятся манганэпидот, арденит, мангангеденбергит, марганецосодержащие слюды, манганфлогопит и манганофиллит и другие минералы, включая марганцевые гранаты. С контактово-метасоматическими и гидротермальными процессами связаны также скопления богатых окисных марганцевых минералов: гаусманита, браунита, манганита, а также якобита, галаксита, находящихся нередко в ассоциации с карбонатами марганца и представляющих иногда промышленную ценность.

Необходимо отметить, что известные богатые минеральными видами контактово-метасоматические месторождения, вероятно, обязаны своим происхождением магматическим преобразованиям богатых марганцем осадочных образований. В ряде случаев значительные концентрации марганца обязаны своим происхождением, как отмечает А. Г. Бетехтин, гидротермальным растворам, первоначально не обогащенным марганцем, но усвоившим его соединения по пути циркуляции из марганценосных окружающих осадочных или метаморфических пород.

Окислы и гидроокислы марганца высоких степеней валентности, по сравнению с соответствующими соединениями железа, не устойчивы при высоких температурах. Поэтому возникновение браунитовых и гаусманитовых руд происходит в условиях сравнительно умеренного метаморфизма.

Образующаяся в восстановительных условиях процесса метаморфизма закись марганца, благодаря своим ярко выраженным свойствам основного ангидрида, в состоянии более легко (по сравнению с железом) образовывать при взаимодействии с кремнеземом родонит, при некотором недостатке кремнезема — тефroit, а в условиях избытка алюминия также и спессартин. Аналогичным образом карбонаты марганца, легко

диссоциируя при более умеренных температурах по сравнению с карбонатом железа, легче переходят в силикаты марганца. Таким образом, в процессе метаморфизма скопления окисных и карбонатных соединений марганца сравнительно легко преобразуются в силикатные соединения и руды нередко теряют свою промышленную ценность.

В эндогенных условиях марганец входит в состав разнообразных минералов почти исключительно в двухвалентной форме, замещает железо, а также магний, кальций и другие двухвалентные элементы с близкими ионными радиусами.

При высоких температурах ясно выражен изоморфизм для Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} . Трехвалентный марганец нередко замещает Al и Fe^{3+} в некоторых гранатах и в сочетании с Mn^{2+} входит в состав окисных марганцевых минералов в гидротермальных жилах и в минеральных образованиях, связанных с процессами умеренного метаморфизма.

В магматическом расплаве при повсеместном распространении ионов двухвалентного марганца, при наличии Fe^{2+} и Mg^{2+} марганец самостоятельных минеральных видов не образует. Повышенные концентрации марганца образуются лишь в определенных условиях пегматитового и гидротермального процессов в связи с небольшой концентрацией здесь ионов Fe^{2+} и Mg . В общем, в эндогенных условиях, несмотря на исключительно широкое распространение марганца в составе разнообразных минералов, не образуются сколько-нибудь крупные промышленные скопления марганцевых руд, за исключением месторождений, возникших в результате метаморфизма богатых марганцевых осадочных образований и сравнительно небольших гидротермальных месторождений марганца.

В экзогенных условиях при высоких значениях окислительно-восстановительного потенциала соединения двухвалентного марганца оказываются неустойчивыми и легко переходят в соединения марганца более высоких валентностей. Наибольшее значение имеет четырехвалентный марганец, в частности MnO_2 и его гидрат, которые вследствие исключительно малой растворимости оказываются фактически самыми устойчивыми соединениями в поверхностных зонах земной коры. Вместе с тем они являются и наиболее богатыми по содержанию марганца. При этом, наиболее обычные условия среды в биосфере таковы, что соединения четырехвалентного марганца переходят в осадок. Отсюда громадное значение этих соединений в геохимии марганца и особенно большая роль их в процессах концентрации марганца в эндогенных условиях. В высвобождении и концентрации марганца большая роль принадлежит процессам выветривания горных пород и минералов, содержащих этот элемент в виде изоморфной примеси, и последующим процессам седиментации.

Процессы разложения горных пород и минералов в верхних частях земной коры, возникновение мощных накоплений продуктов выветривания и подчиненных им скоплений гидроокислов марганца и железа происходят в весьма сложной обстановке, обуславливающей разнообразие типов этих процессов. Их особенности развития и интенсивность находятся в зависимости от общих геологических и климатических условий, состава и физических свойств пород, характера рельефа местности, геохимических условий, а также от многих других факторов. В общем виде можно отметить лишь некоторые особенности этого процесса. Образованные при высоких температурах, соединения железа и марганца при изменении условий в зоне гипергенеза распадаются и гидратируются. В результате дальнейшего интенсивного выщелачивания из кристаллических решеток разнообразных минералов происходит высвобождение марганца, железа и других оснований. В первую очередь переходят в раствор и выносятся натрий, затем калий. Происходит некоторая концентрация кальция и магния. Местами в щелочной обстановке (при $pH=7,5-8,5$) образуются карбонаты, в том числе марганецсодержащие, возникающие в присутствии ионов двухвалентного марганца. При разложении силикатов под влиянием угольной кислоты и воды двухвалентный марганец в виде бикарбоната переходит в раствор и переносится водами. В процессе выноса оснований силикатная часть гидролизует с выделением свободного кремнезема, а в обстановке интенсивного выщелачивания также и гидратов глинозема.

В более верхних горизонтах в нейтральной или слабощелочной обстановке (при $pH=6,0-7,5$) возникают монтмориллонитовые и галлуазитовые глины, совместно с которыми нередко могут фиксироваться также водные окисные соединения марганца и железа. При выщелачивании кальция и магния и последующем их выносе растворы в соответствующих горизонтах зоны выветривания приобретают более кислый характер, обуславливая (при $pH=5,0-6,0$) преимущественное развитие каолиновых глин.

Вследствие сравнительной легкости окисления и гидролиза пироксенов, амфиболов, биотита, железистых хлоритов и других минералов, содержащих в своем составе двухвалентные марганец и железо, концентрация марганца и железа может происходить и в нижних горизонтах зоны выщелачивания в парагенезисе с гидрослюдами и гидрохлоритами. В условиях гумидного и жаркого климата образование гидроокислов марганца и железа нередко также начинается в пределах зоны развития гидрослюд и более интенсивно в горизонте развития каолинита. Присутствие в породах зоны выветривания сульфидов обуславливает создание резко кислой обстановки и способствует более глубокому развитию каолиновой зоны и более широкому распространению

здесь гидроокислов марганца и железа. Свободные окислы и гидроокислы марганца и железа обычно накапливаются в самых верхних горизонтах зоны выветривания. Циркулирующие здесь воды обладают низким pH (до 5), нередко содержат также серную кислоту, растворенную углекислоту, органические кислоты и др. В этих условиях все первоначальные минеральные образования оказываются полностью окисленными, а содержащиеся в них марганец и железо скапливаются в пределах хорошо проработанных растворами так называемой окисленной охристой зоны в форме очень трудно подвижных гидроокислов марганца и железа. В силу различной растворимости и устойчивости этих элементов в верхних горизонтах охристой зоны преимущественное распространение получают безводная двуокись марганца или — в случае влажного климата — гидроокислы марганца, в то время как окислы железа концентрируются главным образом в более нижних горизонтах этой зоны.

Особенно энергично гипергенное изменение горных пород и минералов и высвобождение содержащихся в них марганца и железа происходит в зонах окисления сульфидных рудных месторождений. Значительный интерес в практическом отношении представляют процессы окисления марганцевистых пород и месторождений марганцевых руд. Наиболее легко разлагаются марганцевые и марганецсодержащие сульфиды и карбонаты. Возникающие при этом легко растворимые сульфаты марганца устойчивы лишь в кислой среде. В нейтральной и особенно в щелочной обстановке они быстро подвергаются гидролизу и окислению, образуя различные гидроокислы марганца, из которых наибольшим распространением пользуются вернадит и псиломеланы. При разложении марганцевых и марганецсодержащих карбонатов в условиях простого водно-воздушного окисления они проходят обычно стадию растворимого бикарбоната, затем в результате гидролиза и окисления дают начало гидроокислам четырехвалентного марганца. Относительно легко выветриваются также и силикаты марганца (родонит, бустамит, марганцевые гранаты), которые в результате ряда последовательных изменений замещаются вернадитом, псиломеланом, рансьентом и пиролюзитом. Скопления псиломелана, вадов и пиролюзита образуются также при выветривании окисных минералов марганца — гаусманита и браунита.

В процессе окисления марганцевых пород происходит вынос кремнезема, и, таким образом, в остаточных образованиях обычно увеличивается содержание марганца, достигающее нередко промышленных концентраций. При окислении в процессе образования марганцевых шпал месторождения резко повышается также качество марганцевых руд.

Процессы разложения породообразующих минералов, миграция и осаждение марганца в экзогенной обстановке совершают-

ся очень неравномерно вследствие крайней изменчивости физико-химических условий. Наблюдающиеся здесь резкие колебания температур, быстрое испарение циркулирующих растворов и связанное с этим резкое их пересыщение, а также быстрое взаимодействие разнообразных растворов между собой и с различными электролитами, газами и т. п. благоприятствуют широкому распространению коллоидов.

Возникающие в гипергенных условиях гидроокислы, отчасти карбонаты и чрезвычайно редкие сульфиды, гидросиликаты и другие соединения марганца распределяются обычно крайне неравномерно, в виде тонкодисперсных и чрезвычайно тонко раскристаллизованных масс, образующих землистые скопления, а также корочки, желваки, конкреции, натечные гроздевидные и другие типичные колломорфные и метаколлоидные образования.

Гидроокислы марганца образуются в тесной ассоциации с гелями кремнезема, водными алюмо-кремневыми и железистыми соединениями; поэтому они обычно содержат примеси гидроокислов Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , некоторых ферросиликатов, гуминовых соединений, фосфористых соединений железа и т. п.

Образующиеся в зоне гипергенеза окислы и гидраты окислов марганца поглощают воду и ряд различных оснований, высвобождающихся в процессе гидролиза и окисления силикатов. Коллоидальные окислы марганца, являющиеся очень сложными смесями различных окислов марганца и их солей, обладают сильно выраженными сорбционными свойствами и благодаря отрицательному заряду способны поглощать различные катионы. Поэтому соединения трехвалентного и четырехвалентного марганца часто содержат примеси V, Ti, Mo, W, Cr, As и изредка в определенных условиях Pt^{4+} . В кристаллических решетках марганцевых минералов, прошедших метаколлоидальную стадию, и особенно в коллоидальных гидроокислах марганца содержатся медь, литий, калий, натрий, двухвалентный барий, свинец, стронций, а также кобальт, никель, цинк, ртуть и другие катионы, присутствие которых в значительной мере связано с процессами сорбции.

Значительные массы марганца и железа, рассеянные в разнообразных минеральных образованиях, высвобождаются в процессе выветривания и в результате перераспределения марганца и железа подземными водами образуют многочисленные рудные скопления в различных частях поверхностной зоны земной коры.

В почвах и подпочвах в различных широтах земного шара, как отмечал еще В. И. Вернадский, в громадных количествах находятся мельчайшие землистые выделения вадов, псиломеланов, пиролюзита в состоянии непрерывного созидания. Почвы в областях влажного гумидного климата нередко содержат до 1% Mn, а в некоторых почвах, связанных с вулканическими

образованиями Гавайских островов, содержание марганца достигает 7%. Во многих местах марганец выделяется также в связи с метеорными водами.

Под влиянием кислорода, растворенной углекислоты и деятельности микроорганизмов марганец на земной поверхности претерпевает ряд сложных перемещений. В результате выноса и осаждения марганца в водных бассейнах, в зависимости от климатических, геоморфологических и геотектонических условий, образуются разнообразные осадочные месторождения марганца, нередко крупного промышленного значения. Богатые марганцевые руды возникают также при окислении марганцесодержащих осадочных пород или бедных непромышленных марганцевородных скоплений преимущественно осадочного происхождения.

Перенос марганца водами осуществляется в форме ионных растворов бикарбонатов, сульфатов и других соединений марганца, в виде марганецорганических соединений и коллоидных растворов окисных соединений марганца. Кроме того, громадные количества марганца выносятся в форме взвеси тончайшего обломочного материала. Формы и условия переноса марганца водами чрезвычайно сложны и недостаточно еще выяснены.

Миграция марганца и железа в виде ионных растворов бикарбонатов двухвалентного марганца и железа имеет большое значение. В присутствии кислорода при уменьшении концентрации в растворах углекислоты эти соединения распадаются с образованием нерастворимого осадка гидрата двуокиси марганца. Условия, способствующие осаждению последнего, широко варьируют в различных местах биосферы и резко меняются от места к месту. К ним относится влияние аэрации вод, изменение температуры растворов, фотосинтез растений и, в частности, колоний диатомовых водорослей, каталитическое действие двуокиси марганца и т. п. Поэтому стяжения и корки новообразований окислов марганца в том или ином количестве наблюдаются почти повсеместно.

Бикарбонатные растворы в общем не отличаются большой устойчивостью, однако стабильность их повышается вследствие способности карбонатных соединений адсорбировать гумусовые вещества, находящиеся часто в природных водах. Благодаря различной устойчивости растворов бикарбонатов марганца и железа происходит обособленное осаждение, т. е. дифференциация этих металлов, характерное для их экзогенных скоплений.

Особенно широко марганец и железо мигрируют в природных водах в виде тончайшей взвеси в форме золь гидрата двуокиси марганца, которые легко коагулируют под влиянием электролитов. Значительное стабилизирующее влияние оказывают при этом органические коллоиды. Роль последних особенно значительна в процессах перемещения и осаждения марганца и железа при образовании руд озерно-болотного происхождения.

В этой обстановке миграция марганца может происходить также в форме металлоорганических соединений, особенно широко распространенных в почвах, торфяных и болотных образованиях.

Важным фактором геохимической миграции марганца и железа в зоне гипергенеза являются также биогенные процессы. Большое значение имеет жизнедеятельность железо-марганцевых бактерий и других животных и растительных организмов. Переработка соединений марганца и железа для некоторых бактерий является их важнейшей физиологической функцией, таким образом они в состоянии выделить и отложить крупные массы этих элементов. Микроорганизмы в значительной мере также способствуют отложению окисных соединений железа и марганца в связи с разрушением микроорганизмами органических веществ, стабилизирующих растворы этих элементов. Диатомовые водоросли в процессе фотосинтеза изменяют pH среды и вследствие этого обуславливают выпадение из растворов железа и марганца. Некоторые виды бактерий также накапливают соединения железа и марганца, что в значительной мере повышает концентрацию этих элементов в биогенном материале.

МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦА

Среди нескольких сотен разнообразных минералов, в которых марганец находится в виде незначительной примеси, около 200 минералов содержат этот элемент в существенных количествах.

Из этого числа собственно марганцевых минералов в широком смысле этого понятия приблизительно около $\frac{2}{3}$ представлены силикатами и фосфатами, около $\frac{1}{5}$ — окислами. Остальные минеральные виды относятся к классам титанатов, ниобатов, боратов, карбонатов и сульфидов, представленных в каждом из этих классов всего лишь тремя или четырьмя марганцевыми минералами.

Подавляющее большинство из указанных 200 марганцевых минералов встречается в природе довольно редко и, по существу, находится в рудах лишь нескольких месторождений, принадлежащих к сравнительно редкому типу месторождений сложного генезиса. К ним относятся знаменитые по обилию марганцевых минералов месторождения Франклин Фернёс и Стерлинг Хилл в США, Гарстиг, Пайсберг Лонгбан в Швеции. Образование их обусловлено глубокой переработкой осадочных марганцевых руд под влиянием процессов регионального и контактового метаморфизма и последующего пневматолитового и гидротермального привноса минеральных веществ.

Наряду с главными — существенно цинковыми минералами франклинитом и виллемитом в месторождении Франклин Фернёс в изобилии встречаются родонит, тефроит, марганцевая

роговая обманка, родохрозит, большое число чрезвычайно редких минералов, содержащих марганец и цинк. Широким распространением в шведских месторождениях пользуются гаусманит, браунит, разнообразные силикаты марганца; встречаются пирохроит, якобит, марганецсодержащий магнетит и многие редкие минералы.

Несравненно более ограничено число марганцевых минералов в марганцеворудных месторождениях других генетических типов.

В многочисленных гидротермальных месторождениях разнообразных сульфидных руд марганцевые минералы представлены главным образом карбонатами, отчасти силикатами и в совершенно ничтожной степени сульфидами марганца.

Наибольшим распространением среди карбонатов пользуются родохрозит, манганокальцит, марганецсодержащие сидерит, анкерит и кальцит; среди силикатов — родонит, марганцевые гранаты. Все они играют роль так называемых жильных нерудных минералов, имеющих незначительное распространение в собственно сульфидной части жил. В рудах в очень небольшом количестве находятся два известных сульфида марганца: алабандин и гауерит.

В гидротермальных жилах немногочисленных и обычно мелких собственно марганцевых жильных месторождений преобладают окислы марганца: пиролюзит, манганит, минералы группы псиломелана, гаусманит, браунит. Встречаются нередко также карбонаты, сульфиды и в небольшом количестве разнообразные фосфаты марганца.

В марганцевых рудах экзогенных месторождений, исключительно широко распространенных в природе и являющихся по существу основными источниками сырья для металлургической промышленности, марганцевые минералы представлены небольшим числом окислов и гидроокислов (пиролюзитом, манганитом, минералами группы псиломелана, вернадитом) и карбонатами (родохрозитом, манганокальцитом, олигонитом). В очень небольшом количестве рассеяны в рудах чрезвычайно трудно диагностируемые фосфаты марганца. Изредка встречаются мелкие выделения сульфидов (алабандина и гауерита).

Несколько более разнообразные парагенетические ассоциации марганцевых минералов возникают в рудах экзогенного происхождения под влиянием процессов регионального метаморфизма, обычно в той или иной степени всегда проявляющихся в месторождениях марганца древнего возраста.

В условиях умеренного метаморфизма в окисной фации за счет окисных соединений марганца и железа возникают браунит, гаусманит, нередко якобит, биксбит и некоторые другие богатые марганцем минералы. Минеральный состав карбонатных руд в этих условиях практически почти не изменяется. Пре-

обладающие здесь родохрозит и манганокальцит претерпевают лишь перекристаллизацию.

При более интенсивном метаморфизме на значительных глубинах или близ контакта с массами изверженных горных пород окислы и карбонаты марганца переходят в восстановительной обстановке в силикаты — родонит, бустамит, тефроит, марганцевистые гранаты, эпидот и ряд других более редких марганецсодержащих силикатов. Привлекает к себе внимание то обстоятельство, что в конечном итоге этот процесс приводит к значительному или к совершенному обесцениванию окисных марганцевых руд.

Исключительное обилие марганцевых минералов, таким образом, характерно для руд, либо непосредственно возникших в результате процессов эндогенного минералообразования, либо претерпевших изменения под их влиянием. Многочисленные скопления марганцевых руд экзогенного происхождения, обычно богатых по содержанию марганца и нередко образующих громадные по своим запасам месторождения, характеризуются сравнительно небольшим числом минеральных видов.

Марганцевые минералы здесь, в отличие от руд эндогенного, в частности, гидротермального происхождения, почти не встречаются в виде сколько-нибудь крупных и хорошо образованных кристаллов. Обычно они находятся либо в виде сплошных мягких землистых и сажистых масс, либо в виде твердых плотных слоистых образований, состоящих из очень тонкозернистых или скрытокристаллических минеральных смесей. Для экзогенных месторождений также типичны конкреции, оолиты, разнообразные натечные гроздевидные, грушевидные и т. п. формы. Минеральные агрегаты обычно представлены чрезвычайно тонкими минеральными смесями. Вследствие этого диагностика таких марганцевых минералов сопряжена с известными трудностями, связанными с выделением мономинеральных агрегатов, и требует применения рентгенометрических, спектральных, термических и других точных методов исследования минеральных веществ. В этом, может быть, заключается одна из причин существования ряда спорных минералов, трудности расчленения минеральных видов, особенно среди группы окисных соединений марганца и общей слабой изученности марганцевых минералов осадочных и слабометаморфизованных марганцевых руд, хотя они широко распространены в природе и играют исключительно важную роль в металлургической промышленности. В связи с этим необходимо остановиться на краткой характеристике наиболее часто встречающихся марганцевых минералов, составляющих основную массу руд экзогенных месторождений, в том числе руд, слабо затронутых процессами метаморфизма. Описание марганцевых минералов приводится в порядке их распространенности в рудах и с учетом их промышленного

значения, начиная от окисных соединений и кончая силикатами.

Пиролюзит MnO_2 . Химический состав: Mn —63,2%; O —36,8%. Скрытокристаллические тонкозернистые разности пиролюзита обычно сильно загрязнены механическими примесями: Fe_2O_3 , SiO_2 , BaO , H_2O и др. Нередко содержит воду в твердом растворе (гидропиролюзит).

Крупнокристаллическая разность двуокиси марганца издавна известна под названием полианита. Идентичность пиролюзита и полианита в настоящее время доказана рентгенометрическими, химическими и минераграфическими исследованиями; таким образом, они представляют собой в различной степени окристаллизованные разности одного и того же минерального вида. Сингония тетрагональная, дитетрагонально-дипирамидальный вид симметрии.

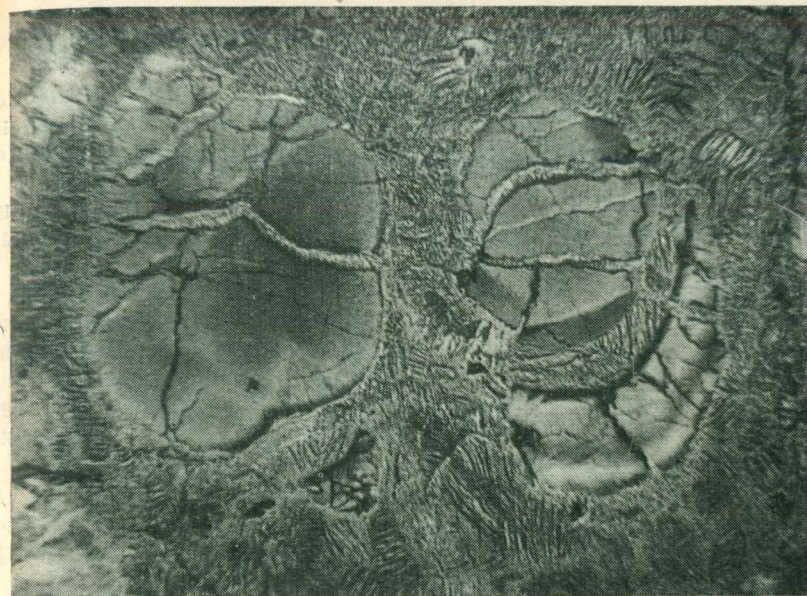
В осадочных месторождениях пиролюзит встречается обычно в сплошных плотных тонкозернистых, скрытокристаллических массах или же в виде рыхлых, землистых, порошковатых и сажистых скоплений в смеси с гидроокислами марганца, отчасти железа, реже в виде почковидных образований и конкреций.

Крупные, хорошо образованные кристаллы пиролюзита встречаются сравнительно редко, преимущественно в гидротермальных жилах. В осадочных марганцевых рудах в небольшом количестве встречаются щетки и друзы кристалликов пиролюзита тонкопризматического и ромбоэдрического облика. В яснокристаллических метакolloидных образованиях пиролюзит обладает скорлуповатым радиальнолучистым строением. Очень часто он образует псевдоморфозы по почковидным агрегатам псиломелана, манганиту и другим марганцевым минералам (фиг. 1).

Цвет пиролюзита стально-серый или черный, нередко наблюдается металлическая побежалость. Черта черная, блеск полуметаллический, непрозрачен. Твердость пиролюзита колеблется в зависимости от физического состояния от 6,0—6,5 для яснокристаллических разностей, снижаясь до 2—3 для рыхлых разностей. Очень хрупок, спайность совершенная по 110. Весьма типична для пиролюзита грубая трещиноватость. Уд. вес 4,04—5,06 (5,24 вычисленный).

В полированных шлифах минерал кремово-белый, обладает довольно яркими цветными эффектами анизотропии, более сильными для хорошо образованных крупных кристаллов. Отражательная способность, по сравнению с другими марганцевыми минералами, довольно высокая. Для плотных, хорошо отполированных кристаллов $R_0=40,7\%$; $R_e=42,8\%$ и, по-видимому, достигает 50—55% (по Рамдору).

Для мелкозернистых, трещиноватых и пористых разностей пиролюзита, трудно поддающихся полировке, отражательная способность значительно снижается.



Фиг. 1. Скопления кристаллически-зернистого пиролюзита с реликтами крупных почковидных образований псиломелана

Полированный шлиф. Увел. 40

При нагревании выделяет до 12% кислорода, переходит в низшие окислы марганца и буреет. В соляной кислоте растворяется с выделением хлора.

Кривые нагревания характеризуются двумя эндотермическими остановками: первая в интервале температур от 560 до 700° отвечает диссоциации пиролюзита с образованием β -браунита; вторая при 920—1100° отвечает переходу браунита в гаусманит — наиболее устойчивый при высоких температурах окисел марганца.

Образуется в сильно окислительной обстановке (в ультроокислительной геохимической фации, по Пустовалову, 1954). В зоне гипергенеза в условиях относительного обезвоживания является одним из самых устойчивых марганцевых минералов, представляя собою высший предел окисления марганца в природных соединениях.

Вследствие этого, широко распространен на земной поверхности как конечный продукт окисления манганита, браунита, родохрозита, родонита и других, содержащих марганец минералов и пород.

Скопления пиролюзита, имеющие промышленное значение, образуются при выветривании марганецсодержащих руд и в

зонах окисления марганцевых месторождений. В больших массах отлагался в различные геологические эпохи (особенно в третичное время) в прибрежных частях морских и озерных бассейнов в условиях доступа кислорода. Образует в смеси с псиломеланом крупные промышленные месторождения марганцевых руд.

Очень небольшие скопления кристаллически-зернистого пиролюзита образуются в некоторых гидротермальных жильных месторождениях.

Пиролюзит, находящийся в марганцевых рудах в смеси с псиломеланом и с небольшим количеством других минералов, применяется для выплавки ферромарганца. Чистые пиролюзитовые, так называемые пироксидные руды, свободные от примесей, используются в производстве сухих электрических батарей, химических препаратов, в качестве адсорбента и катализатора, в стекловом, фарфоровом и других производствах.

Промышленные скопления пиролюзитовых руд известны в Чиатурском (Грузинская ССР), в Никопольском (УССР), в Полуночном (Северный Урал), в Аккермановском (Южный Урал) и в других месторождениях.

Рамселлит MnO_2 . Полиморфная модификация природной двуокиси марганца. Встречается в кристаллах ромбической сингонии в виде крупных пластинчатых, листовых, радиальнолучистых агрегатов и в сплошных массах (фиг. 2).

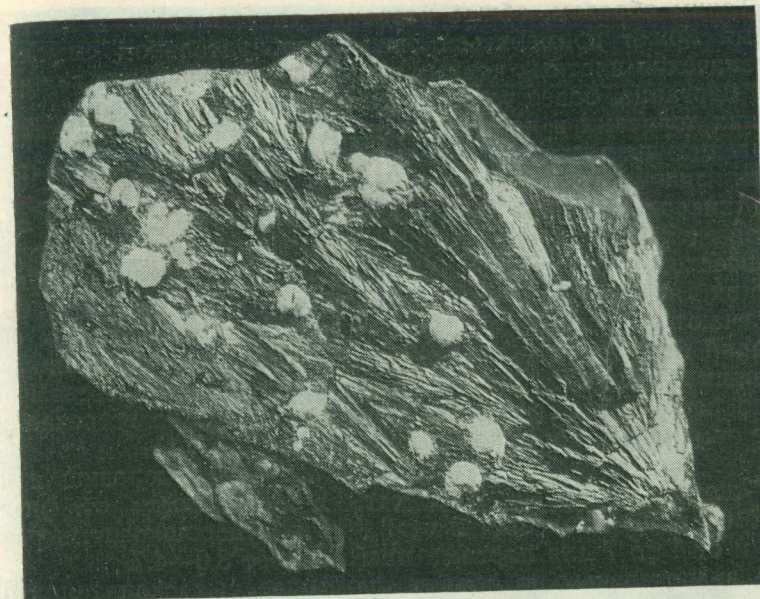
Цвет минерала железо-черный, цвет черты черный с красноватым оттенком, тв. 3; блеск полуметаллический. Спайность совершенная по трем пинакоидам. Уд. вес 4,7.

Отражающая способность близка к отражающей способности пиролюзита. Эффекты анизотропии сильные. Двуотражения отчетливые, в масле — сильные. Внутренние рефлексии темнокрасные, отчетливо наблюдаемые в масле.

Кривые нагревания характеризуются экзотермической остановкой при 300—500°, отвечающей перестройке ромбической решетки рамселлита в тетрагональную решетку пиролюзита и двумя эндотермическими остановками, соответствующими дальнейшему превращению пиролюзита в β -браунит (560—700°) и браунита в гаусманит (920—1100°).

Находится в осадочных месторождениях марганца в ассоциации с пиролюзитом, кремнеземом и баритом. Имеет, по-видимому, более широкое распространение, чем это известно до сих пор. С достоверностью может быть отличим от пиролюзита рентгенометрически. Известен в марганцевых рудах месторождений Мустафа Паша, Румесиз (Турция), Лейк Валли, Нью Мексико (США), где он встречается в полостях ожелезнения кремнистой породы в ассоциации с пиролюзитом и баритом.

В Советском Союзе рамселлит был впервые установлен в рудах Эльворского месторождения марганцевых руд в Закавказье



Фиг. 2. Агрегат радиально-шестоватых кристаллов рамселлита (серое) с округлыми выделениями барита (белое) (по П. Ф. Андрущенко)

Штвф. Натур. вел.

казье в виде крупнокристаллических радиальнолучистых скоплений.

Псиломелан — группа марганцевых минералов, представляющих собою в химическом отношении сложные соли полимарганцевых кислот — полиперманганиты с общей формулой $(R^{2+}Mn)O \cdot m MnO_2 \cdot n H_2O$ (по Роде). В качестве оснований в состав отдельных минеральных видов, составляющих эту группу, помимо MnO , входят: BaO , CaO , K_2O , иногда PbO , CuO , ZnO , CoO , NiO , изредка Li_2O ; WO_3 . Содержание MnO_2 обычно составляет 60—80%; MnO — 8—25%, количество воды достигает 8—10%. В виде посторонних примесей присутствуют Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 . В небольшом количестве находятся также P_2O_5 , иногда As_2O_5 и др.

Различают псиломелан, содержащий в существенном количестве закись марганца, романешит (бариевый псиломелан), рансьеит (кальциевый псиломелан), криптомелан (богатый калием псиломелан), литиофорит (литиевый псиломелан), халькофанит (цинковый псиломелан), коронадит (свинцовый псиломелан), лампадит (медный псиломелан), асболан (кобальтовый псиломелан) и другие.

Таким образом, общее название «псиломелан» в настоящее время может применяться лишь в собирательном смысле для обозначения плотных черных скрытокристаллических гидроокислов марганца, более точно не определенных. Для мягких, очень легких пористых и порошковатых разновидностей гидроокислов марганца аналогичным собирательным названием может служить издавна существующий термин «вад».

Минералы группы псиломелана обладают рядом общих признаков. Практически они не различимы друг от друга без химических и рентгеновских анализов; подавляющее большинство их в настоящее время еще очень слабо изучено. Они обычно встречаются в виде плотных колломорфных и натечных образований сплошного и концентрически-слоистого строения, состоящих обычно из скрытокристаллических или чрезвычайно тонко раскристаллизованных агрегатов. Нередко встречается в виде землистых, порошковатых масс.

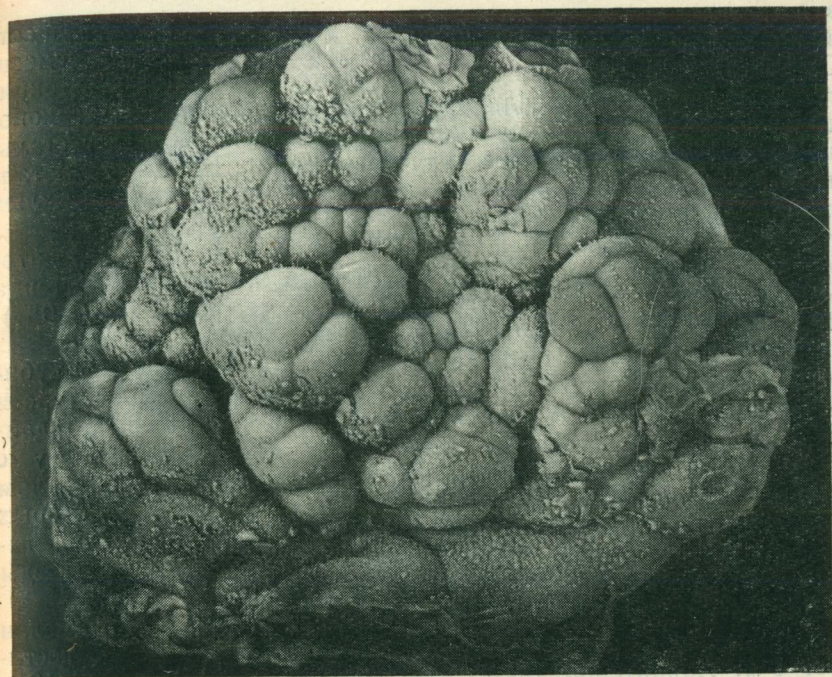
Цвет псиломеланов буровато-черный, цвет порошка и черты — шоколадно-бурый. Твердость в зависимости от физического состояния колеблется от 1 до 3 для порошковатых разновидностей и от 4 до 7 для плотных масс. Уд. вес 3,0—4,7.

В значительных по объему промышленных скоплениях псиломелан образуется в процессе осадочного минералообразования в прибрежных частях морских бассейнов в условиях относительно свободного доступа кислорода. Повсеместно в небольших количествах образуется на земной поверхности при окислении марганецсодержащих горных пород и минералов. Крупные скопления возникают нередко в процессе образования месторождений остаточного типа.

Богатые псиломеланом руды относятся к числу ценных марганцевых руд, используемых в металлургии для выплавки ферромарганца. Крупные промышленные скопления псиломелановых руд известны в Чиатурском (Закавказье), Никопольском (Украина), Полуночном (Северный Урал) месторождениях, а также в марганцевых шляпах ряда месторождений Южного Урала и Казахстана.

Ниже приводится более подробная характеристика некоторых минералов группы псиломелана, сравнительно хорошо изученных и часто встречающихся в месторождениях марганцевых руд экзогенного происхождения.

Романешит $\text{BaMn}^{\text{II}}\text{Mn}_8^{\text{IV}}\text{O}_{16}(\text{OH})_4$. Химический состав: BaO — 15,5%; MnO — 7,2%; MnO_2 — 70,4%; H_2O — 6,9%. В небольшом количестве обычно присутствуют K_2O , CaO , MgO . Спектроскопически нередко устанавливается фосфор. Является одним из распространенных минералов группы псиломелана. Сингония ромбическая. Встречается в виде колломорфных образований, в плотных колломорфных, а также рыхлых ячеистых землистых тонкокристаллических массах (фиг. 3).



Фиг. 3. Колломорфные образования бариевого псиломелана (романешита). (По П. Ф. Андрущенко)

Штуф. Натур. вел.

Цвет — стально-серый до черного. Черта черная, иногда буровато-черная. Излом раковистый. Тв. 5—6 (для плотных разновидностей). Уд. вес 4,5—4,71 (4,5 вычисленный). В полированном шлифе под микроскопом — голубовато-серый до серовато-белого. По сравнению с пиролюзитом кажется несколько темнее. Коэффициент отражения 28—32%. Эффекты анизотропии и двуотражение сильные. Внутренние рефлексы коричневые.

Впервые был найден в натечных формах в зоне окисления месторождения Шнееберг (Саксония). Известен в марганцевом месторождении Романеш (Франция). Встречен в Сопальском марганцевом месторождении на Урале (близ Нижнего Тагила). В незначительном количестве был обнаружен на Полуночном месторождении (Северный Урал) и в месторождении Джезды (Центральный Казахстан).

Криptomелан $\text{K}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_8^{\text{IV}}\text{O}_{16}(\text{OH})_4$. Химический состав: содержание K_2O достигает 3—5%; MnO — 9—14%; MnO_2 около 75%; H_2O колеблется от 2 до 4%. Присутствуют Pb , Zn , Co , часто Ba . Изоструктурен с голландитом и коронадитом, образуя

в известных пределах с этими существенно бариевым и существенно свинцовым марганцевыми минералами изоморфные смеси. Сингония тетрагональная. Обычно встречается в скрытокристаллических плотных или рыхлых массах, нередко в тонковолокнистых и перистых метакolloидных агрегатах. Цвет стально-серый до черного. Черта коричнево-черная. Блеск полуметаллический. Твердость плотных разностей 6—6,5, для рыхлых масс снижается до 1. Уд. вес 4,17—4,41.

В полированных шлифах под микроскопом цвет серовато-белый, темнее, чем у пиролюзита, но без желтоватого оттенка последнего. Отражательная способность умеренная (20—30%). Внутренние рефлексы красновато-бурые.

Криптомелан при температуре 520—540° переходит в кубическую модификацию Mn_2O_3 , при более высокой температуре в гаусманит. С точностью может быть определен лишь по данным химических и рентгенометрических анализов. Наряду с романешитом является наиболее распространенным минералом группы псиломелана. Встречается в зонах окисления некоторых марганцевых месторождений. В Советском Союзе впервые рентгенометрическим путем установлен в месторождении Джезды в Центральном Казахстане.

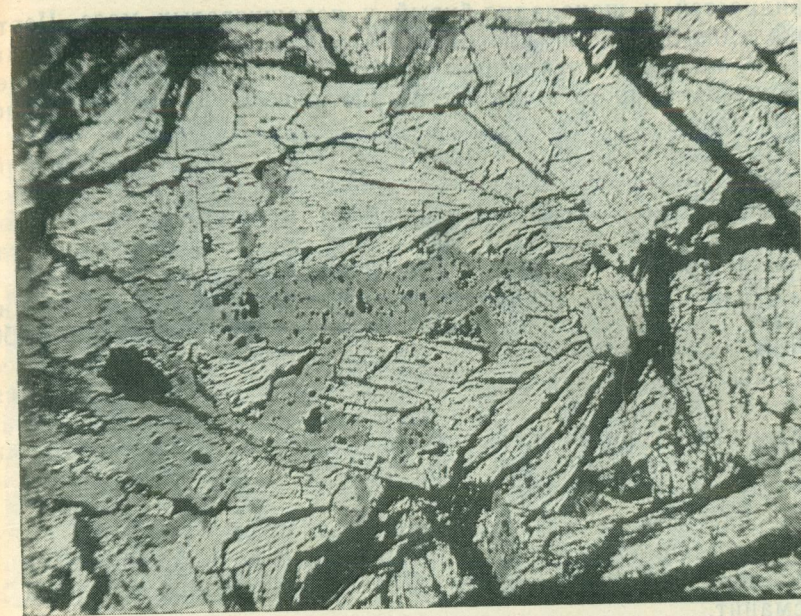
Рансьеит $(Ca, Mn^{II})Mn_4^{IV}O_9 \cdot 3H_2O$. Кальциевый псиломелан. Содержание CaO , по имеющимся химическим анализам, достигает 9%. Характерно также высокое содержание воды (12—13%). В качестве примеси присутствует MgO до 3—4%.

Сингония не установлена. Встречается в виде сплошных масс, состоящих из мелких тонкопластинчатых агрегатов, а также в виде натечных и почковидных метакolloидных образований на стенках полостей среди окисленных карбонатных руд. Образует агрегаты зерен более или менее изометрической формы, разбитых грубыми трещинами спайности на отдельные пластинки (фиг. 4).

Цвет буровато-черный или стально-серый, в тонкодисперсном состоянии коричневый. Черта коричневая. Блеск сильный металлический. Непрозрачен. Тв. 2—3. Уд. вес 3,3—4,4. Чрезвычайно хрупок. Кристаллические разности отличаются резкими эффектами анизотропии и характерной, грубо выраженной спайностью.

Образуется в марганцевых шляпах месторождений при окислении кальцийсодержащих силикатов и карбонатов марганца; находится в парагенезисе с вернадитом и минералами группы псиломелана.

Рансьеит известен в месторождениях Примагнитогорского района на Южном Урале, на Полуночном месторождении Северного Урала. В незначительном количестве он встречается среди полуокисленных карбонатных руд Чиатурского и многих других месторождений.



Фиг. 4. Кристаллические зерна рансьеита (светло-серое) с характерными грубыми трещинками спайности. Полированный шлиф. Увел. 40.

Коронадит $PbMn^{II}Mn_6^{IV}O_{14}$ содержит воду до 1—5%. Встречается в виде корок, натечных метакolloидных образований зернистого, пластинчатого и волокнистого строения, также в ячейчатых формах. Сингония тетрагональная или псевдогексагональная. Изоструктурен с голландитом $(BaMn^{II}Mn_6^{IV}O_{14})$, с которым образует в известных пределах изоморфные смеси. Цвет от стально-серого до черного. Уд. вес 5,2—5,5. Тв. 6.

В шлифе под микроскопом белого цвета. Отражательная способность: голубого 35,5—42%; желтого 27,5—35%; красного 26,5—30%. Двуотражение ясное, сильные эффекты анизотропии.

Встречается в зонах окисления месторождений.

Вернадит $MnO_2 \cdot nH_2O$, где $n=0,4—1,0$. Химический состав: MnO_2 колеблется от 72 до 82%; H_2O от 12 до 8% (в обезвоженных разновидностях иногда снижается до 5%); примеси: CaO (иногда до нескольких процентов), MnO до 1—2%, SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , BaO , MgO . Коллоидальный или слабоокристаллизованный минерал. Встречается в виде корок, натечных образований, в сплошных сравнительно рыхлых массах, как продукт изменения карбонатов и силикатов марганца. Тв. 2—3. Уд. вес 2,3—3,3; хрупок; излом раковистый; цвет смоляно-черный у плотных раз-

новидностей и шоколадно-бурый у порошковых масс. Черта шоколадно-бурая или красновато-бурая. Блеск сильный, смоляной. В закрытой стеклянной трубке при нагревании выделяет сравнительно много воды. Легко растворяется в HCl с выделением хлора.

Под микроскопом изотропный или слабоанизотропный. В тщательно приготовленных шлифах заметно колломорфное строение. По внешнему виду с трудом может быть отличим от некоторых разновидностей манганита. С достоверностью устанавливается лишь по данным химического анализа.

При нагревании вернадит непрерывно выделяет воду в интервале температур от 0 до 350°. Вначале при нагревании от 50 до 150° выделяется около 9% молекулярной воды. Затем более медленно в три стадии (150—200°; 200—250° и 350°) выделяется в общей сложности около 3% гидроксильной воды. Кривая нагревания вернадита характеризуется пятью эндотермическими остановками (при 120, 310, 700, 920, 1085°) и двумя экзотермическими (при 200 и 420°).

Первая остановка обусловлена выделением воды, вторая отвечает диссоциации MnO_2 и превращению ее в браунит. Остановка при 920° соответствует началу превращения браунита в гаусманит.

Следующая остановка при 1085° соответствует, как показали контрольные рентгеновские испытания, превращению гаусманита в манганозит (Андрущенко, 1954).

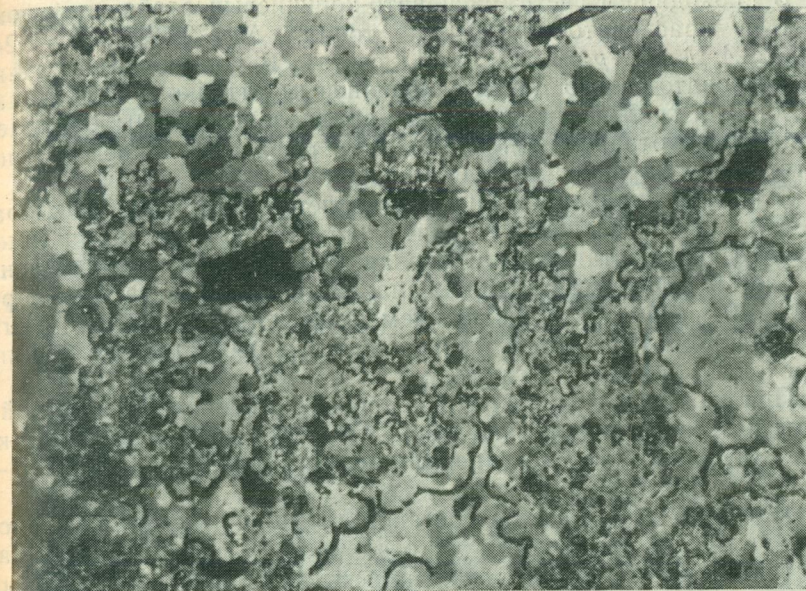
Образуется в экзогенных условиях при гидролизе и окислении карбонатов и силикатов марганца.

В сравнительно значительных количествах встречается в зонах окисления карбонатных и силикатных марганцевых руд в виде рыхлых масс коричневого, шоколадно-бурого цвета, а также в виде плотных черных корок и прожилков. В процессе обезвоживания постепенно теряет воду и превращается в пиролюзит.

Вернадит пользуется широким распространением среди окисленных руд марганцевых месторождений.

Впервые был открыт в зонах окисления месторождения силикатных руд марганца на Южном Урале, распространен также в зоне окисления карбонатных руд Усинского месторождения (Кузнецкий Алатау), Полуночного (Северный Урал), Чиаурского (Грузинская ССР), Бурштынского (Западная Украина) и других.

Манганит $Mn^{II}Mn^{IV}O_2(OH)_2$ или $MnO_2Mn(OH)_2$. Химический состав: MnO — 40,4%; MnO_2 — 49,4%; H_2O — 10,2%. Обычно содержит в виде механической примеси SiO_2 ; Fe_2O_3 ; Al_2O_3 ; CaO ; P_2O_5 и др. В скрытокристаллических и тонкозернистых массах манганита содержится вода в количестве, повышенном против необходимого по формуле (гидроманганит).



Фиг. 5. Метаколлоидные образования манганита
Полированный шлиф. Николи +. Увел. 165

Сингония моноклинная, хорошо образованные кристаллы гонкопризматического, столбчатого облика встречаются часто, но в небольших количествах в низкотемпературных гидротермальных жилах марганцевых месторождений. В осадочных месторождениях марганца широко распространены скрытокристаллические и тонкозернистые агрегаты манганита в виде плотных корок, полусферических стяжений, конкреций, оолитов и в сплошных массах, часто землистых. Явно кристаллические агрегаты манганита обычно возникают в метаколлоидных образованиях (фиг. 5). Щетки мелких кристаллов наблюдаются в полостях среди сплошных манганитовых руд, в различной степени перекристаллизованных. В остаточных глинах встречается в форме желваков с радиальнолучистым строением. Образует псевдоморфозы по кальциту.

Цвет в кристаллах темно-стально-серый до железо-черного. Очень тонкозернистые агрегаты и агрегаты богатые адсорбированной водой, имеют кремово-бурый цвет. Черта красновато-бурая. Блеск полуметаллический; непрозрачен; в тонких сколах просвечивает; тв. 4; хрупок. Спайность кристаллов весьма совершенная по (010), менее совершенная по (110) и (011). Излом неровный; уд. вес 4,2—4,33 (3,38 вычисленный). Обладает слабыми электромагнитными свойствами.

В проходящем свете красновато-коричневый, слабо плеохроитрует в красновато-коричневых тонах. $N_g=2,53$; $N_m=2,24$; $N_p=2,24$; $N_g-N_p=0,29$ (для Li света). В полированных шлифах серовато-белого цвета с коричневым оттенком. Резко анизотропный, особенно в разрезах параллельных (010); обладает высоким двуотражением. Внутренние рефлексy яркие, красновато-бурые, характерные для минерала.

В концентрированной HCl растворяется с выделением хлора.

Кривые нагревания манганита характеризуются тремя эндотермическими остановками: первая при $350-400^\circ$ обусловлена явлением дегидратации минерала; следующая остановка при $700-750^\circ$ связана с образованием α -браунита и переходом его затем в β -браунит; третья остановка при 920° отвечает началу перехода β -браунита в гаусманит.

При наличии в манганите непрочной связанной (цеолитной) воды на кривой нагревания минерала наблюдается плавная экзотермическая ветвь в температурном интервале от 0° до $250-260^\circ$.

Манганит образуется в обстановке неполного доступа кислорода воздуха; он слагает в осадочных месторождениях самостоятельные прослои или пласты (фация манганитовых руд).

В парагенетической ассоциации с манганитом находятся родохрозит, манганокальцит, в незначительном количестве дисульфиды железа, глауконит, а также опал, псиломелан (в участках переходных к фации первичных окисных руд). В зоне окисления не устойчив, легко окисляется, превращаясь в тонкокристаллический пиролюзит.

Манганитовые руды наряду с пиролюзитом-псиломелановыми и другими рудами марганца являются ценным сырьем для выплавки ферромарганца и других сплавов с железом (шпигеля, силикошпигеля), необходимых для выплавки сталей в мартеновских печах.

Значительные скопления манганита находятся в рудах Чиа-турского (Грузинская ССР), Никопольского (Украина), Полуночного и Новоберезовского (Северный Урал) месторождений третичного возраста, а также в Муржикском месторождении (Казахская ССР) и в др. местах.

Браунит $3\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{SiO}_3$. Химический состав: $\text{MnO}—47,0\%$; $\text{MnO}_2—43,0\%$; $\text{SiO}_2—10,0\%$. В виде примесей, замещающих марганец, находятся Fe_2O_3 (обычно не превышает 5% , изредка до $15,4\%$), затем MgO , CaO , BaO , нередко также V_2O_5 (до $0,5\%$). Наблюдаемое в ряде случаев повышенное отношение MnO к MnO_2 в брауните объясняется частичным замещением последнего гаусманитом.

Сравнительно богатые железом разновидности носят название парtridgeита.



Фиг. 6. Агрегат кристаллических зерен браунита аллотриоморфной структуры. Полированный шлиф. Николи +. Увел. 90

Долгое время считалось, что браунит представляет собою окисел (Mn_2O_3), в котором до 10% кремнезема находится в форме механической примеси. С другой стороны, предполагалось, чем кремнезем входит в решетку минерала в переменном количестве, замещая трехвалентный марганец по формуле $\text{MnO}(\text{Mn}, \text{Si})\text{O}_3$.

На основании рентгенометрических исследований Аминов и позднее Мэйсон и Бистром установили, что структура браунита отличается от структуры Mn_2O_3 и что этот минерал отвечает формуле $3\text{Mn}_2\text{O}_3\text{MnSiO}_3$. Таким образом, браунит, строго говоря, не должен относиться к группе окислов, так как наряду с марганцем он содержит в существенном количестве кремнезем, входящий в его кристаллическую решетку.

Сингония тетрагональная. Обычно находится в природе в сплошных зернистых массах аллотриоморфнозернистого строения (фиг. 6). Хорошо образованные кристаллы встречаются крайне редко. Щеточки мелких кристалликов октаэдрического облика часто наблюдаются в небольших полостях среди сплошных скоплений браунита.

Цвет черный, черта и порошок буровато-черный. Блеск полуметаллический. Непрозрачен. Тв. $6,0-6,5$. Уд. вес $4,7-4,8$. Спайность отчетливая по (012).

В полированных шлифах браунит серовато-белый, с коричневым оттенком. Отражательная способность умеренная (отражение зеленого света 18,5%; оранжевого 16,5%, красного 16,0%).

Эффекты анизотропии слабые, часто незаметные. Двуотражение очень слабое. При нагревании в пределах температур 920—1100° браунит переходит в гаусманит.

Растворяется с трудом в соляной кислоте с выделением хлора и с образованием студенистого кремнезема. В азотной кислоте разлагается на MnO и MnO_2 .

Браунит легко можно спутать с гаусманитом, манганитом, а также с якобитом и магнетитом. Гаусманит и манганит резко анизотропны, якобит и магнетит — изотропны, в то время как браунит слабо анизотропен.

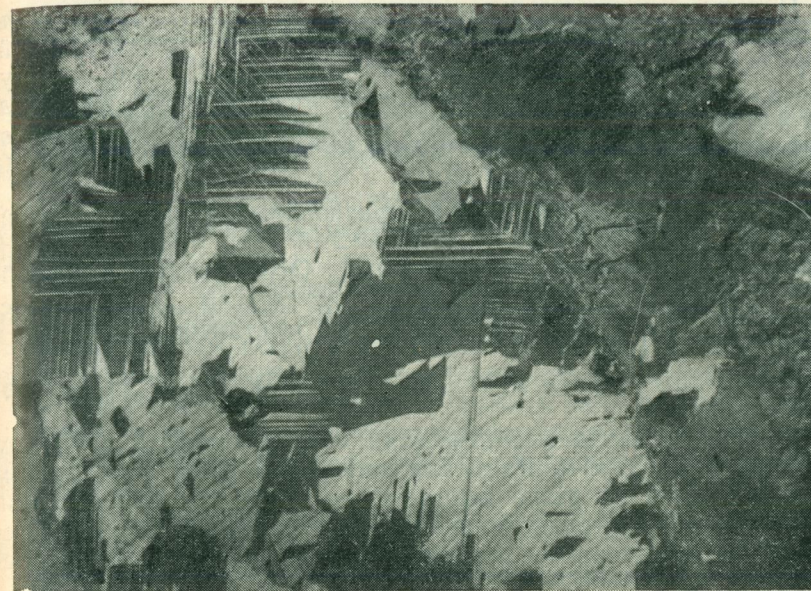
Браунит чрезвычайно редко бывает sdвойникован в отличие от манганита, для которого характерны обычные двойники, и особенно от гаусманита, который почти всегда имеет полисинтетически двойниковое строение.

У браунита внутренние рефлексы наблюдаются очень редко в слабых буроватых тонах, у гаусманита и манганита внутренние рефлексы всегда ярко-красные. Внутренние рефлексы у якобита темно-красные, а не буроватые, как у браунита. Кроме того, магнетит и якобит магнитны, а браунит практически не магнитен.

Браунит образуется в слабо восстановительной обстановке в различных условиях метаморфического и отчасти гидротермального процессов. Он нередко, но в небольшом количестве, образуется в гидротермальных жилах, в некоторых высокотемпературных контактово-метаморфических месторождениях; наиболее широкого распространения достигает в регионально-метаморфизованных осадочных месторождениях марганца. В зоне окисления браунит неустойчив, сравнительно легко замещается псиломеланом и пиролюзитом.

Браунитовые руды являются высококачественным сырьем для выплавки ферромарганца; используется также в качестве добавки при выплавке стали в мартеновских печах. Бедные марганцем руды применяются при выплавке обыкновенных чугунов. Значительные промышленные скопления браунита находятся в марганцевых рудах ряда метаморфизованных осадочных месторождений в Центральном Казахстане, где они встречаются в ассоциации с гаусманитом, магнетитом, якобитом, родохритом и родонитом. В небольшом количестве присутствует в гидротермальном месторождении Сопальском (близ Нижнего Тагила).

В осадочных марганцевых рудах Чиатурского месторождения браунит встречается лишь близ даек базальта в виде контактовых новообразований, имеющих минералогическое значение.



Фиг. 7. Агрегат кристаллических зерен гаусманита двойникового строения. (По Т. Н. Загю)

Полированный шлиф. Николи +. Увел. 165

Гаусманит $MnMn_2O_4$. Химический состав: MnO —62,0%; MnO_2 —38,0%. В виде примесей в небольшом количестве находится FeO и Fe_2O_3 ; MgO ; BaO ; SiO_2 , в некоторых условиях также ZnO .

Кристаллизуется в тетрагональной сингонии, дитетрагонально-пирамидальный вид симметрии¹. Встречается большей частью в сплошных массах аллотриоморфнозернистого или гипидиоморфнозернистого строения. Хорошо образованные кристаллы псевдооктаэдрического облика изредка встречаются в пустотах среди сплошных марганцевых руд. Спайность по (001) совершенная, ясная по (111) и (101). Двойники часты по (101). Очень характерны полисинтетические двойники, наблюдаемые в полированных шлифах при скрещенных николях в отраженном свете (фиг. 7).

Образует псевдоморфозы по родохриту и манганиту. Известны случаи замещения кристаллических зерен браунита.

¹ Аминовым было показано, что минерал, хотя и принадлежит к тетрагональной сингонии, но структура его является деформированной структурой шпинели.

Цвет гаусманита от железо-черного до черного. Цвет черты и порошка красновато-бурый. Блеск сильно металлический. В тонких сколах полупрозрачен; разновидности, слабо затронутые процессом окисления, совершенно не прозрачны. Тв. 5; уд. вес 4,7—4,8 (4,81 вычисленный), не магнитный. В HCl растворяется с выделением хлора. В азотной кислоте разлагается на MnO и MnO₂.

В проходящем свете темно-красновато-коричневый. Оптически отрицательный, $N_o=2,46$, $N_e=2,15$ (для Li света). В полированных шлифах серовато-белый. Отражательная способность невысокая; зеленый 20%; оранжевый 16,5%; красный 13,0%. Двухотражение слабое, но отчетливое (особенно в масле).

Внутренние рефлексы темные, кроваво-красные до красновато-коричневых.

В плотных зернистых агрегатах макроскопически с трудом отличим от других марганцевых минералов. Под микроскопом легко узнается по резко выраженным эффектам анизотропии, ярко-красным внутренним рефлексам, отчетливому двухотражению и по характерному полисинтетически двойниковому строению.

Образуется гаусманит в условиях более высокотемпературных и более восстановительных по сравнению с браунитом.

Значительные скопления гаусманита возникают в процессе регионального метаморфизма марганцевых руд экзогенного происхождения при обезвреживании гидроокислов марганца и восстановлении пиролюзита и браунита.

Гаусманит наряду с браунитом, с которым он нередко ассоциирует, образуется также в некоторых контактово-метаморфических месторождениях марганца и в высокотемпературных гидротермальных жилах.

В ассоциации с ним находятся минералы, богатые закисью марганца: тефрит, манганит, родохрозит, марганцевые гранаты, а также магнетит, яковсит и нередко барит, родонит, бустамит. В зоне окисления сравнительно легко замещается пиролюзитом и псиломеланом.

Гаусманитовые руды, как и браунитовые, используются в металлургической промышленности в зависимости от содержания в них марганца для выплавки ферромарганца или для подшихтовки при выплавке чугунов.

Крупные скопления гаусманита находятся в рудах метаморфизованных осадочных месторождений Кара-Джал в Центральном Казахстане в ассоциации с браунитом и яковситом. Чрезвычайно редко встречается в Чиатурском месторождении в ассоциации с браунитом в узкой зоне контактового воздействия базальта на относительно более древние марганценозные осадки.

Гаусманит в качестве главного рудного минерала находится в рудах Сопальского гидротермального месторождения (близ г. Нижний Тагил).

Родохрозит MnCO₃. Химический состав: MnO — 61,7%; CO₂ — 38,3%. Обычно в нем в виде изоморфной примеси присутствуют: FeO; CaO, MgO, ZnO, иногда CoO, P₂O₅ и др. FeO, CaO могут неограниченно замещать марганец, образуя соответствующие непрерывные ряды от родохрозита к сидериту и от родохрозита к кальциту.

Родохрозит кристаллизуется в тригональной сингонии, вид симметрии дитригонально-скаленоэдрический, хорошо образованные кристаллы встречаются редко. В осадочных месторождениях марганца распространен в виде плотных тонкозернистых и скрытокристаллических масс, а также в виде почковидных и полусферических агрегатов тонкозернистого, радиальнолучистого и сферолитового строения. Нередко встречается в виде землстых масс.

Цвет розовый, розовато-серый, желтовато-серый, бледнеет с увеличением содержания кальция.

В шлифе в проходящем свете от бесцветного до бледно-розового. Одноосный, отрицательный. Показатели преломления изменяются в зависимости от содержания Fe, Ca, Mg, Zn. Для чистого MnCO₃ показатели преломления: $N_o=1,817$; $N_e=1,597$; $N_o-N_e=0,220$. Черта белая. Блеск стеклянный. Полупрозрачный. Тв. 3,5—4,0. Хрупкий. Спайность совершенная по ромбоэдру (1011). Уд. вес 3,6—3,7 (для чистого MnCO₃).

Яснокристаллические разности легко узнаются по ромбоэдрической спайности, розовому цвету и сравнительно невысокой твердости. В HCl на холоду растворяется медленно, а при нагревании очень энергично.

Кривая нагревания родохрозита характеризуется эндотермическими реакциями, происходящими в интервале температур: 1) от 500 до 600°, отвечающей диссоциации карбоната с одновременным окислением образующейся MnO; 2) от 600 до 980°, отвечающей последующему окислению образующегося MnO. Присутствие в минерале изоморфных примесей Fe, Ca, Mg, не изменяя в общем характера кривой, несколько смещает температурные интервалы начала и конца реакций.

Образуется в восстановительной обстановке морских осадочных месторождений марганца в сравнительно удаленных от берега участках шельфа (аналог сидеритовой геохимической фации, по Пустовалову, 1933). Слагает здесь самостоятельные пластовые тела (фация карбонатных руд). Находится в ассоциации с манганокальцитом, опалом, небольшим количеством дисульфидов железа (пиритом, марказитом, мельниковитом). Скопления родохрозита осадочного происхождения отличаются повышенным содержанием фосфора.

В существенных количествах, имеющих нередко промышленное значение, родохрозит образуется в гидротермальных и метасоматических месторождениях в ассоциации с браунитом, гаусманитом, силикатами марганца, баритом, кварцем, а также с сульфидами свинца и цинка.

В приповерхностных частях месторождений окисляется с образованием дисперсных масс или плотных корок вернадита, переходящих в процессе дегидратации в пиролюзит.

Малофосфористые родохрозитовые руды могут быть использованы при выплавке ферромарганца. Более низкокачественно фосфористые родохрозитовые руды служат для подшихтовки при доменной плавке железных руд.

Крупные промышленные скопления родохрозита находятся в осадочных марганцевых месторождениях Чиатурском (Закавказье), Никопольском (Украина), Усинском (Западная Сибирь), Полуночном (Северный Урал), а также в гидротермальном месторождении Сопольского на Урале.

Манганокальцит $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$. Химический состав: CaO —39,5, MnO —32,1, CO_2 —28,4%. Марганец в широких пределах замещается кальцием, образуя непрерывный ряд от родохрозита к кальциту, нередко часть марганца замещается также Mg и Fe .

Сингония тригональная; вид симметрии скаленоэдрический. В марганцевых осадочных месторождениях находится в виде сплошных тонкозернистых масс, в форме конкреций, полусферических и корковых образований, оолитов концентрически слоистого и радиальнолучистого строения. Встречается в виде друзовых скоплений мелких кристаллов скаленоэдрического облика в полостях среди сплошных тонкозернистых и скрытокристаллических агрегатов.

Бесцветный, белый, иногда с бледным розовым оттенком. По внешнему виду в тонкозернистых агрегатах не отличим от родохрозитовых или кальцитовых масс.

Бедные марганцем разновидности бурно растворяются в соляной кислоте с выделением CO_2 . Растворяется также в уксусной кислоте. Капля азотной кислоты после высыхания оставляет на поверхности минерала бурое пятно осадка образующейся марганцеватистой кислоты. Тв. 3,5—4,0; уд. вес 3,34 (для разновидности с отношением $\text{Mn}:\text{Ca}=1:1$). Блеск стеклянный. Спайность по ромбоэдру (1011) совершенная. Одноосный, отрицательный. Двупреломление для упомянутой разновидности: $N_o=1,743$; $N_e=1,546$; $N_o-N_e=0,197$. С увеличением содержания марганца в минерале показатели преломления и удельный вес увеличиваются.

Растворяется поверхностными водами. Легко окисляется с образованием корочек, скоплений тонкодисперсного вернадита.

Алабандин MnS . Химический состав: Mn —63,2%; S —36,8%. В небольшом количестве присутствуют примеси: FeO , ZnO , CuO , а также SiO_2 .

Система кубическая; гексатетраэдрический вид симметрии. Встречается в виде вкрапленников мелких неправильных зерен, реже в сплошных зернистых массах. Хорошо образованные кристаллы встречаются чрезвычайно редко.

Спайность совершенная по (100). Излом неровный. Тв. 3,5—4,0. Хрупкий. Уд. вес 3,9—4,1. Цвет темно-зеленый, железно-черный до темно-стально-серого, часто с буроватой побежалостью. Черта буровато-зеленая. Блеск металлоидный. Полупрозрачен. $N=2,70$ (для Li света). При нагревании в стеклянной трубке выделяет немного сернистого газа и приобретает серовато-зеленый цвет.

В HCl растворяется, выделяя в изобилии сернистый водород.

Под микроскопом в полированных шлифах цвет алабандина серый (несколько светлее сфалерита, на который алабандин чрезвычайно похож). Отражательная способность минерала в воздухе: для зеленого света 24,0%; оранжевого 26,0%; красного 20,0%. Полированная поверхность затравливается со вскипанием HNO_3 и HCl . Изотропный. Обычно двойникового строения. Внутренние рефлексы ярко-красные, особенно хорошо видимые в иммерсионном масле. От сфалерита отличается выделением H_2S при травлении HNO_3 и HCl и яркими внутренними рефлексами. В кислородной обстановке алабандин легко окисляется.

Алабандин встречается в виде редких вкрапленников в осадочных марганцевых рудах Чиатурского месторождения, близ контакта их с дайкой базальта. Находится в метаморфизованных карбонатных марганцевых рудах Икат-Гаргинского месторождения (Восточное Забайкалье). Известен в некоторых гидротермальных жилах в ассоциации с родонитом, бустамитом, сфалеритом, галенитом, минералами серебра и теллуридами золота.

Гауерит MnS_2 . Химический состав: Mn —46,2%; S —53,8%. Марганец частично замещается Fe (до 1—2%).

Кристаллизуется в кубической сингонии; вид симметрии додекаэдрический. Встречается в виде сплошных масс, в виде шаровидных агрегатов кристаллически зернистого строения, а также в форме вкрапленников.

Кристаллы преимущественно октаэдрического и додекаэдрического облика. Спайность весьма совершенная по (100). Тв. 4; уд. вес 3,46. Цвет коричневатый-серый, темный красновато-бурый или буровато-черный. Черта красновато-бурая. Блеск металлический. Непрозрачный; в тонких пластинках слабо просвечивает. $N=2,69$ (для Li света), изотропный.

В нагретой HCl растворяется, выделяя серу при сильном отделении H_2S . Под микроскопом в полированных шлифах се-

ровато-белый со слабым коричневым оттенком. Быстро окисляется, тускнеет, покрываясь коричневатым налетом.

Отражательная способность в воздухе: для зеленого света 26,0%; оранжевого — 22,5%; красного — 22,0%. В иммерсионной среде отчетливо видны внутренние рефлексии от буровато-красных до темно-красных. В шлифах легко затравливается царской водкой; иногда от HCl и HNO₃ тускнеет. В кислородной обстановке минерал легко окисляется.

Гауерит образуется в марганценосных осадках в условиях сероводородного брожения. Встречается в фации карбонатных марганцевых руд Чиатурского месторождения в ассоциации с марказитом, пиритом, баритом; в слабометаморфизованных марганцевых рудах Икат-Гаргинского месторождения (Восточное Забайкалье); находится также в соляных куполах в ассоциации с ангидритом и гипсом.

Родонит (Mn, Ca)SiO₃. Химический состав: Mn — 46,0—30,0; CaO — 4,0—6,2%; SiO₂ — 45,0—48,0%. Марганец обычно в значительной степени замещен CaO, FeO, MgO, в некоторых случаях ZnO, иногда в очень небольшом количестве присутствуют также щелочи и Al₂O₃. Сингония триклинная.

Встречается в плотных, сплошных массах кристаллически зернистого строения. Хорошо образованные кристаллы родонита, обычно имеющие таблитчатый облик, встречаются чрезвычайно редко. Тв. 5,0—6,5; уд. вес 3,4—3,7. Цвет розовый, красновато-бурый, розовато-серый. Блеск стеклянный с перламутровым отливом на свежих плоскостях спайности. Черта белая. Просвечивает в тонких сколах. Спайность совершенная по (110) и (110), менее совершенная по (001). $Ng = 1,730—1,744$; $Nm = 1,726—1,735$; $Np = 1,721—1,728$; $Ng - Np = 0,009—0,012$. Оптически отрицательный. $2V = 70$ до 74° .

В порошке частично растворяется в HCl с образованием в осадке студенистого кремнезема.

Образуется при сравнительно умеренных температурах в процессе регионального метаморфизма осадочных марганцевых руд. Обычно находится в парагенезисе с браунитом, гаусманитом, магнетитом, а также с родохрозитом, марганцевыми гранатами, бустамитом, пироксмангитом, оливином, а в условиях некоторого недостатка кремнезема — с тефроитом. Образуется также в контактово-метаморфических и некоторых гидротермальных месторождениях в ассоциации с родохрозитом, бустамитом, сульфидами.

Легко окисляется с образованием вернадита в смеси с различными гидроокислами марганца и аморфного кремнезема.

Массивные породы, сплошь состоящие из родонита, используются в качестве поделочного и облицовочного камня.

Крупные скопления родонита известны близ д. Малой Седельниковой (на Урале к югу от Свердловска). Многочислен-

ные, более мелкие месторождения находятся в Примагнитогорском районе (на Южном Урале) и в других местах.

Бустамит (Ca, Mn)₃Si₃O₉. В качестве примеси содержит FeO (до 9%). Сингония триклинная. Прежде считался богатой кальцием разновидностью родонита; однако рентгенометрические исследования показали, что в структурном отношении бустамит более близок к волластониту.

Кристаллы толстостолбчатого облика. Чаше встречается в сплошных плотных массах радиальношестоватого строения.

Цвет бледно-зеленый, розовато-серый, белый. Блеск стеклянный. Тв. 5,5—6,5. Уд. вес 3,3—3,4. Излом раковистый до неровного. Спайность совершенная по (010), хорошая по (110) и (110). $Ng = 1,677—1,704$; $Nm = 1,675—1,701$; $Np = 1,662—1,689$. $Ng - Np = 0,015$. Оптически отрицательный; $2V = 36—41^\circ$; $cNg = 36^\circ$. Дисперсия слабая $r < v$. В HCl частично растворяется. В зоне выветривания сравнительно быстро окисляется с образованием рансьеита, вернадита и других гидроокислов марганца.

Образуется в процессе метаморфизма марганцевых руд экзогенного происхождения, в контактово-метаморфических месторождениях, а также в сравнительно высокотемпературных гидротермальных жилах.

В метаморфизованных марганцевых рудах бустамит находится в ассоциации с родонитом, марганцевыми гранатами, а также с гаусманитом и браунитом.

Бустамит встречается среди родонитовых руд Седельниковского месторождения на Урале, в метаморфизованных марганцевых рудах ряда месторождений Примагнитогорского района на Южном Урале. В незначительном количестве находится в Икат-Гаргинском месторождении в Восточном Забайкалье, в месторождениях Малого Хингана на Дальнем Востоке и в других местах.

Марганцевые гранаты. Принадлежат к группе преимущественно алюминиевых и железистых гранатов, к ряду так называемых пиральспита или альмандина. Состав их в общем виде может быть выражен формулой $(Mg, Fe, Mn)_3Al_2(SiO_4)_3$.

Собственно марганцевой разновидностью граната является спессартин — $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$. Известны, кроме того, марганцевые гранаты гипотетического состава: $Mn_3Fe_2(SiO_4)_3$ — кольдерит и $Mn_3Mn_2(SiO_4)_3$ — блитит.

В гранатах Fe²⁺ и Mn²⁺ могут неограниченно замещать друг друга, обуславливая возникновение существенно железистых, существенно марганцевых и промежуточных по составу разновидностей. Магнезиально-марганцевые гранаты встречаются сравнительно редко. В форме примеси в гранатах часто присутствуют K₂O, Na₂O, P₂O₅, V₂O₅, ZnO, BaO и др. Сингония кубическая, гексаоктаэдрический вид симметрии.

Встречается в виде хорошо образованных кристаллов, особенно часто в форме трапецеэдров и ромбододекаэдров (110). Находится также в сплошных зернистых массах.

Цвет марганцевых гранатов различен: от сравнительно яркого светло-желтого до малиново-красного и темно-бурого. Черта белая. Блеск жирный, стеклянный. Тв. 6,5—7,5. Уд. вес от 3,5 до 4,2. В кислотах не разлагается. Спайность несовершенная по (110), обычно даже не обнаруживается. Кристаллы граната часто бывают более или менее трещиноватыми. Излом неровный.

Гранаты оптически изотропны, но в них часто наблюдаются оптические аномалии, особенно в кристаллах, имеющих зональное строение. Показатель преломления высокий, меняется в зависимости от изменения состава. Для спессартина $N=1,800$.

Образуются гранаты при сравнительно высоких температурах в процессе метаморфизма. Большим распространением пользуются в метаморфизованных осадочных месторождениях марганцевых руд в ассоциации с родонитом, бустамитом, магнетитом, якобитом, браунитом и гаусманитом. Широко распространены также в контактово-метасоматических месторождениях и в некоторых гидротермальных жилах.

Спессартин — $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$. Химический состав: MnO — 43,0%; Al_2O_3 — 20,6%; SiO_2 — 36,4%. Кристаллизуется в кубической сингонии, обычно встречается в форме додекаэдров и трапецеэдров, нередко с исстрихованными гранями. Спайность практически не заметна. Излом раковистый или неровный. Хрупкий. Очень прочный в тонкокристаллических массах. Тв. 7,0—7,5. Уд. вес 3,8—4,18. Блеск стеклянный. Черта белая. В кислотах нерастворим. Оптически изотропный. Нередко обнаруживает оптические аномалии. $N=1,800$. Цвет красный различных оттенков или желтовато-бурый. В шлифе светло-розовый, бесцветный.

В зоне окисления разлагается с образованием гидроокислов марганца.

ТИПЫ МАРГАНЦЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Несмотря на широкое распространение марганца в различных природных образованиях, повышенные концентрации его принадлежат к очень ограниченному числу генетических типов и крайне неоднородны по своему промышленному значению.

Среди класса эндогенных месторождений совершенно отсутствуют промышленные концентрации марганца, связанные с обособлением его в собственно магматическую стадию эндогенного процесса рудообразования. Сравнительно немногочисленные месторождения марганцевых руд, относящиеся к контактово-метасоматическим, метасоматическим и жильным гидротермальным образованиям.

Контактово-метасоматические месторождения известны лишь в очень немногих местах земного шара. По-видимому, только в редких благоприятных условиях, которые в первую очередь определяются присутствием в осадочных толщах первичных скопленений марганца, могут возникнуть сколько-нибудь значительные концентрации его в зоне контакта изверженных и осадочных пород. К подобным образованиям принадлежат сравнительно крупные промышленные, цинково-марганцевые месторождения Франклин-Фэрнес в США, железо-марганцевые Лонгбан, Пайсберг и ряд более мелких месторождений в Швеции. Они, по- существу, являются месторождениями сложного генезиса и обязаны своим возникновением воздействию магмы и гидротермальных растворов на первоначальные осадочные скопления марганца. Рудные тела в них залегают среди доломитов или известняков в виде штоков и пластообразных залежей, сложенных преимущественно гаусманитом, браунитом с примесью якобита, манганозита, силикатов марганца и, кроме того, магнетита и гематита, образующих также и самостоятельные рудные тела. Эти своеобразные месторождения отличаются исключительным богатством и разнообразием минералов, среди которых в изобилии встречаются многочисленные и сложные соединения марганца, цинка, свинца, бария, мышьяка, сурьмы и других элементов.

Более широким распространением в различных рудных районах пользуются небольшие гидротермальные месторождения марганца двух генетических типов: метасоматические с неправильными формами рудных тел и жильные. Первые залегают среди карбонатных пород в виде сравнительно небольших неправильных линз и гнездовидных скопленений, представленных преимущественно гаусманитом, браунитом либо псиломеланом, манганитом, пиролюзитом. Сопровождаются различными количествами окисных соединений железа и нередко карбонатами марганца. Из нерудных минералов, кроме того, встречаются барит, кварц, кальцит, доломит, анкерит. Характерно присутствие небольших количеств сульфидов свинца, цинка, меди, серебра и др. элементов, типичных для гидротермальных образований. К месторождениям подобного типа относится небольшое месторождение Сопальское на Урале, обладающее сравнительно богатыми марганцевыми и железо-марганцевыми рудами; месторождения в Ляс-Кабесс во французских Пиренеях, некоторые месторождения на острове Куба и другие.

Жильные гидротермальные месторождения довольно разнообразны по минеральному составу и сравнительно бедны марганцем. Среди них известны месторождения, представленные в основном окислами и гидроокислами марганца. Типичными представителями их являются кварцево-баритовые жилы месторождений Ильфельд (Гарц), Ильменау (Тюрингия), Рудных гор

(Саксония), содержащие скопления браунита, гаусманита, манганита, пиролюзита, псиломелана, иногда родохрозита с примесью сульфидов меди, свинца и цинка. В ряде серебро-свинцово-цинковых месторождений находятся в существенных количествах карбонаты марганца (родохрозит, манганокальцит, манганосидерит) в ассоциации с примесью окислов и силикатов марганца, играющие в этих месторождениях роль жильной выполняющей массы. К подобным месторождениям принадлежат родохрозитовые и родохрозит-родонитовые жилы полиметаллического месторождения Бьютт, свинцово-цинкового месторождения Ледвилль в США и другие. Скопления марганца в подобных месторождениях имеют некоторое промышленное значение лишь в связи с большим масштабом свинцово-цинковой минерализации и возможностью комплексной разработки месторождений.

Известным распространением в областях развития пород эффузивно-осадочных формаций пользуются сравнительно низкотемпературные образования, представленные метасоматическими гнездами, пластовыми и секущими маломощными трещинными жилами и брекчиевидными зонами, содержащими бедные кремнистые марганцевые руды. Условия образования этих месторождений в настоящее время не совсем ясны. В составе их преобладает псиломелан и пиролюзит в ассоциации с агатом, халцедоном, баритом и кальцитом. Среди подобных образований встречаются также кремнисто-карбонатные марганцевые руды, находящиеся в смеси с кремнистыми железными рудами и роговиками. К представителям подобного типа месторождений может быть отнесено месторождение марганца в провинции Гуэльва в Испании, тяготеющее к области развития диабазов. К метасоматическим залежам, находящимся среди сильно доломитизированных известняков, относятся псиломелано-манганито-пиролюзитовые руды в Рейнской провинции и в других местах.

Все генетические типы марганцевых месторождений эндогенного происхождения, в общем, обладают относительно небольшими запасами руд и имеют сравнительно небольшое промышленное значение среди месторождений других генетических типов, связанных с экзогенным процессом накопления марганца. При этом нельзя не отметить, что не только в контактово-метасоматических месторождениях, но и во многих метасоматических и жильных месторождениях обогащение марганцем происходило в результате переработки их марганецсодержащих осадочных пород или скоплений марганца осадочного происхождения.

Наиболее широким распространением, как известно, пользуются разнообразные месторождения марганцевых руд, принадлежащих к классу экзогенных месторождений. В первую оче-

редь к ним относятся известные в различных частях земного шара крупнейшие скопления высококачественных осадочных марганцевых руд, образовавшихся в древних морских бассейнах. Этот генетический тип среди других типов экзогенных месторождений имеет наибольшее практическое значение благодаря сконцентрированным в них колоссальным запасам и высокому качеству руд. Подчиненное значение имеют разнообразные месторождения озерно-болотного типа, хотя и очень широко распространенные, но сравнительно незначительные по объему и качеству руд.

Среди месторождений марганца, связанных с экзогенными процессами, большим распространением пользуются также месторождения выветривания. Среди них встречаются месторождения двух генетических типов: остаточные и инфильтрационные.

Остаточные месторождения, образованные в результате процессов преимущественно химического выветривания марганецсодержащих пород или первичных бедных, часто не промышленных, марганцевых руд, широко известных под названием марганцевых шляп. Месторождения этого типа представляют, по существу, зоны окисления месторождений марганца разнообразного происхождения, в том числе некоторых марганецсодержащих полиметаллических месторождений. Наибольшее экономическое значение представляют марганцевые шляпы, образовавшиеся при выветривании осадочных и метаморфизованных (преимущественно первоначально осадочных) месторождений марганца.

На месте бедных первичных окисных и карбонатных марганцевых руд в результате их разложения возникают устойчивые в кислородной обстановке пиролюзит, вернадит, минералы группы псиломелана. Скопления гидроокислов марганца образуются также при окислении силикатных (родонито-бустамитовых) руд. При этом высвобождаются и выносятся за пределы зоны окисления кремнезем, глинозем и другие нерудные компоненты, обуславливая дополнительное обогащение марганцем убогих руд или марганцевых силикатных пород. Сравнительно менее изменяются по содержанию марганца богатые браунито-гаусманитовые руды метаморфизованных месторождений, превращаясь в крепкие ноздреватые массы псиломелана и пиролюзита.

Таким образом, в верхних частях зоны окисления за счет остаточных скоплений марганца образуются плотные пористые, либо мягкие землистые массы окисленных руд с высоким содержанием марганца.

Марганцевые шляпы встречаются во многих марганцевых районах мира. Наиболее значительные промышленные месторождения данного генетического типа известны среди метаморфизованных докембрийских марганецсодержащих пород и

осадочных марганцевых месторождений Индии (многочисленные месторождения Центральных провинций, Мадрасса и др.), Южно-Африканской Республики (Постмасбург), Ганы (Нсуга-Дагвин), Бразилии (ряд месторождений в штатах Минас-Жерас, Мату-Гросу в федеральной территории Ампа). Марганцевые шляпы, связанные с процессом древнего выветривания метаморфизованных марганецсодержащих вулканогенно-осадочных пород девонского возраста, разрабатывались также в ряде месторождений Примагнитогорского района на Урале. Из крупных промышленных месторождений нижнекарбонowego и мелового возраста, связанных с окислением скоплений марганца осадочного и метаморфического происхождения, следует отметить месторождения Египта (Ум-Багома) и Марокко (Бу-Арфа, Имини и др.).

Инфильтрационные рудопроявления, образованные в результате осаждения марганца из застойных и слабопроточных грунтовых вод, очень многочисленны. Они находятся в коре выветривания, в карстовых углублениях, в трещинах и полостях горных пород. Отличаясь очень прихотливыми формами и невыдержанным залеганием, эти месторождения обычно ничтожны по запасам.

Широкой известностью пользуются марганцевые месторождения, принадлежащие к классу метаморфогенных месторождений. Среди них нередко встречаются крупные метаморфизованные первично осадочные месторождения марганцевых руд. Промышленное значение сохраняют лишь сравнительно слабо-метаморфизованные месторождения, в которых гидроокислы марганца и железа превращены в массивные скопления браунита, гаусманита, якобсита, магнетита в смеси с другими окислами и отчасти силикатами марганца. Карбонатные руды в этих условиях претерпевают лишь перекристаллизацию.

В сильно метаморфизованных месторождениях окислы и карбонаты марганца в соединении с кремнеземом превращаются в родонито-бустамито-гранатовые и другие силикатные породы, не представляющие ценности в металлургическом отношении.

Таким образом, среди разнообразных генетических типов марганцевых месторождений, возникающих в условиях экзогенных процессов рудообразования и метаморфизма, наибольшая роль принадлежит собственно осадочным месторождениям, образовавшимся в результате накопления марганца в водных бассейнах, в том числе слабометаморфизованным месторождениям первоначально осадочного происхождения. Меньшее значение имеют остаточные месторождения.

В связи с этим необходимо более подробно остановиться на характеристике наиболее важных генетических типов осадочных месторождений марганцевых руд.

Месторождения марганца осадочного происхождения

Как уже упоминалось, среди осадочных месторождений марганца по особенностям минерального и химического состава руд выделяются два класса месторождений.

I. Осадочные месторождения, не испытавшие сколько-нибудь существенных изменений, связанных с региональным метаморфизмом.

II. Метаморфизованные осадочные месторождения, сохранившие главные черты формы и строения осадочных рудных залежей.

Основная масса мировых запасов промышленных марганцевых руд, по существу, сконцентрирована во многочисленных крупных месторождениях этих двух генетических классов.

Среди обширной группы неметаморфизованных осадочных марганцевых месторождений выделяются различные их типы в соответствии с особенностями состава и условиями образования пород, в которых они залегают.

Так как характерные особенности различных парагенетических комплексов пород и связанных с ними месторождений марганцевых руд в конечном итоге определяются особенностями осадочного процесса, в результате которого эти осадочные образования возникли, то в основу классификации месторождений осадочного происхождения должны быть положены типы процессов седиментации, которые, как известно, достаточно полно охарактеризованы в настоящее время работами Л. В. Пустовалова и Н. М. Страхова. На основе этих данных среди неметаморфизованных осадочных месторождений выделяются два главных, резко отличных типа осадочных марганцевых месторождений.

1. Месторождения собственно осадочные, генетически связанные с определенными комплексами осадочных пород, возникшими в процессе седиментации в условиях преимущественно гумидного климата. Существенные черты их определяются в основном влиянием климата в соответствующих зонах Земли, благоприятными геоморфологическими и петрографическими условиями в областях сноса, а также соответствующими физико-химическими условиями среды осадконакопления.

2. Месторождения эффузивно-осадочные, генетически связанные со специфическими формациями пород, возникающих также в процессе седиментогенеза, но при значительном определяющем влиянии вулканических процессов.

В каждом из указанных типов существуют различные генетические группы осадочных месторождений в зависимости от того, с какими породами марганцевые руды непосредственно ассоциируют.

Среди неметаморфизованных осадочных месторождений марганца А. Г. Бетехтиным выделялись следующие главные группы месторождений:

а) Месторождения, в которых марганцевые руды находятся в теснейшей ассоциации с кремнистыми хемогенными осадками, диатомитами, спонголитами и опоками. Рудные слои этой группы характеризуются очень небольшим количеством тонкозернистого кластического материала, что свидетельствует об отложении осадков в условиях замедленного движения вод. Эта группа включает главную массу известных осадочных марганцевых месторождений, типичными представителями которых являются крупнейшие месторождения марганца: Чиатурское (в Закавказье), Никопольское (на Украине), а также более мелкие Полуночное, Аккермановское (на Урале и др.).

б) Следующую группу составляют месторождения, для которых характерна приуроченность рудных скоплений к существенно известковистым осадкам. Рудные прослои в них, сложенные преимущественно мanganокальцитом, переслаиваются с более бедными марганцевистыми известняками, глинистыми известняками и мергелями. Для этой группы, так же, как и для предыдущей, характерно присутствие в составе рудных пластов очень небольшого количества тонкого кластического материала. Эту группу составляет небольшое число месторождений карбонатных руд, сравнительно бедных по содержанию марганца. К ним относятся месторождение Улутелякское на Западном склоне Уральского хребта, Бурштынское месторождение в Прикарпатье и др.

в) Третью группу составляют месторождения, связанные с песчаными отложениями, богатыми кластическим материалом. В них окисные или карбонатные соединения марганца играют роль цемента между песчинками. Месторождения подобного типа крайне немногочисленны, бедны по содержанию марганца и не велики по объему.

В генетическом отношении месторождения третьей группы, по существу, являются подчиненными двум предыдущим группам, так как представляют собою лишь более прибрежные, мелководные песчаные фации существенно кремнистых или карбонатных осадочных месторождений.

К числу типичных представителей подобных месторождений относится Лабинское месторождение на Северном Кавказе, а также метаморфизованные пластовые залежи Джездинского месторождения в Центральном Казахстане и некоторые другие.

Переходя к характеристике марганцевых месторождений эффузивно-осадочного происхождения, необходимо прежде всего отметить наличие среди них постепенных переходов от собственно эффузивных месторождений к типичным осадочным.

Известное разнообразие месторождений этой группы определяется составом и характером вулканического материала, расстоянием от вулканического очага, количественными соотношениями вулканокластического и терригенного материала и рядом других особенностей.

Месторождения марганца, залегающие среди собственно эффузивных формаций, в составе которых исключительное распространение имеют продукты подводных излияний при очень небольшой или совершенно ничтожной примеси терригенного материала, приобретают довольно отчетливые черты месторождений, связанных с магматической деятельностью. Не лишено вероятности, что некоторые подобные месторождения ошибочно относятся к классу метасоматических гидротермальных месторождений, с которыми они имеют определенные черты сходства. Вследствие невысокого качества руд и небольшого масштаба орудения месторождения данного генетического типа не вызвали особого интереса, поэтому особенности их строения, состав руд и условия образования сравнительно мало еще изучены.

Месторождения марганца, связанные с эффузивно-осадочными формациями, но образующиеся в сравнительном удалении от очагов эффузивной деятельности, характеризуются присутствием в составе пород рудоносной толщи наряду с разнообразными продуктами вулканической деятельности, также различных количеств терригенного материала. Значительное распространение здесь получают кремнистые хемогенные осадки. Месторождения приобретают многие черты, характерные для нормальных осадочных месторождений.

Таким образом, в соответствии с основными особенностями процесса образования самих эффузивно-осадочных формаций, среди генетически связанных с ними эффузивно-осадочных месторождений в настоящее время можно выделить следующие два главных типа месторождений, которые находятся в ассоциации с различными комплексами пород этой формации: 1) месторождения, ассоциирующие с кремнисто-глинистыми сланцами, яшмовидными породами, туффитами, туфами и пластообразными залежами эффузивных пород; 2) месторождения, связанные с сургучно-красными железистыми яшмами, содержащими нередко крупные скопления руд.

Для месторождений первой группы характерно преобладание в составе рудоносной толщи пластообразных залежей эффузивных пород, частично измененных под влиянием фумарольной деятельности или автометаморфизма. Большим распространением пользуются разнообразные литокластические туфы и туффиты, переслаивающиеся с нормальными осадочными породами. Рудные тела в виде неправильных, быстро выклинивающихся линз и чечевиц, сложенных карбонатами марганца и же-

леза, залегают либо непосредственно в пределах распространения эффузивных пород, либо вблизи от них. Специфический состав и особенности строения рудовмещающей толщи свидетельствуют о значительном проявлении вулканической деятельности в ходе накопления осадочного материала и образования руд, а также о сравнительной близости формирования месторождений от очагов излияния и областей фумарольной деятельности.

К типичным месторождениям данной группы относится Мазульское месторождение в Западной Сибири. От обычных осадочных месторождений марганца оно отличается рядом особенностей: рудные тела имеют форму не совсем правильных залежей, небольших линз и штоков, неравномерно располагающихся вдоль определенных горизонтов в грубослоистой толще эффузивно-осадочных пород нижнекембрийского возраста.

Руды представлены главным образом манганокальцитом, кальциевым родохрозитом и сидеритом; первичные окисные минералы, за исключением небольшого количества манганита, входящего в состав переходных окисно-карбонатных руд в месторождении, по-видимому, отсутствуют.

Наблюдаемая резкая перемежаемость карбонатных марганцевых и железных руд свидетельствует о господствующей восстановительной обстановке в процессе образования руд и об отсутствии постепенных фациальных переходов, типичных для пластовых осадочных месторождений марганца.

Руды отличаются несколько повышенным содержанием кобальта, никеля, а также меди, свинца и цинка по сравнению с типичными осадочными месторождениями, но значительно уступают в этом отношении рудам гидротермальных или контакто-метасоматических месторождений.

Что касается осадочных месторождений, ассоциирующих с железистыми яшмами и тяготеющих к районам распространения пластообразных залежей туфов, кремнистых сланцев, известняков и эффузивных пород, то они ранее, по классификации А. Г. Бетехтина, включались в группу осадочных месторождений, связанных с хемогенными кремнистыми осадками.

Между тем по своему геологическому положению, условиям залегания, фациальным особенностям и составу руд, эти месторождения существенно отличаются от типичных осадочных образований.

В настоящее время они выделяются в особую подгруппу эффузивно-осадочных месторождений, к которым тяготеют в генетическом отношении. К числу подобных месторождений относятся южно-уральские месторождения марганцевых руд, залегающие среди железистых яшм, подчиненных сложной серии эффузивных, пирокластических и осадочных пород девонского возраста.

Преобладание в рудовмещающей толще хемогенных кремнистых осадков, переслаивающихся с известняками, сланцами и пластами, тонких пирокластических пород свидетельствует о сравнительно спокойной обстановке формирования месторождения на значительном удалении от очагов подводных излияний и при существенном участии тонкого терригенного материала.

В месторождениях этой группы отчетливо проявляются черты, характерные для осадочных месторождений марганца, образующихся в прибрежных частях морских бассейнов в условиях спокойного накопления осадочного материала, поступающего с областей сноса.

Тонкослоистые железистые яшмы или железистые джеспилиты пользуются широким распространением среди древних докембрийских железорудных формаций. Они занимают обширнейшие пространства в некоторых провинциях Индии, в Бразилии, в районе Верхнего Озера в США и в ряде других мест. Им подчинены прослои и пласты марганцевых руд. Эти своеобразные тонкослоистые, почти совершенно лишенные обломочного материала, кремнистые, железные и марганцевые химические осадки находятся среди зеленокаменных пород, представляющих собою метаморфизованные потоки лав, среди которых сохраняются миндалекаменные структуры, подушечное строение, свойственное подводным эффузивным образованиям. Они перемежаются с туфами, агломератами, а также с пластами кремнисто-глинистых сланцев и известняков.

Такие месторождения железных и марганцевых руд древнего возраста в различной степени изменены под влиянием регионального метаморфизма. Во многих случаях хотя они и сохраняют формы первоначальных осадочных образований, но исходный минеральный состав руд и их строение, характеризующие особенности генезиса, оказываются сильно затухшими метаморфизмом; поэтому они обычно относятся к типичным осадочным метаморфизованным месторождениям марганца.

Среди месторождений этого типа наиболее распространены слабо оруденелые марганцевистые кварциты и марганцевистые сланцы, аналогичные железистым кварцитам и итабиритам, содержащие не крупные линзовидные тела сравнительно богатых браунитовых руд.

При более значительном метаморфизме образуются высокотемпературные марганцевые и железо-марганцевые окислы: гаусманит, ситапарит, голландит, вреденбургит, якобит, находящиеся обычно в ассоциации с силикатами марганца. Значительное распространение получают также чисто силикатные родонитовые руды с тефроитом, пьезонтитом, оливином, марганцевистой роговой обманкой и марганцевистыми гранитами, что обычно для метаморфизованных месторождений марганца.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТИПЫ МАРГАНЦЕВЫХ РУД И ИХ НАРОДНОХОЗЯЙСТВЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Среди марганцевых руд, в соответствии с условиями их образования, составом и химической природой соединений, выделяются первичные окисные и карбонатные руды, слагающие различные рудные фации в осадочных месторождениях. Кроме того, выделяются окисносиликатные руды, образующиеся в марганцевых месторождениях при региональном метаморфизме. Особую генетическую группу составляют вторичные (окисленные) руды, образование которых происходит под влиянием процессов гипергенеза в верхних горизонтах марганцевых месторождений различных генетических типов, преимущественно осадочных и метаморфических.

В крупных месторождениях осадочного происхождения, наибольшее промышленное значение имеют первичные окисные руды, отличающиеся высоким качеством. Из них значительную ценность представляют чисто пиролюзитовые, так называемые пироксидные руды, используемые в химической и электротехнической промышленности, а также богатые псиломелано-пиролюзитовые руды, играющие значительную роль в металлургии. Кроме того, в осадочных месторождениях марганца широко известны также манганитовые и манганито-родохрозитовые руды. Эти типы руд характерны для переходной фации между окисными (псиломелано-пиролюзитовыми) рудами, представленными преимущественно соединениями, четырехвалентного марганца, и карбонатными рудами, содержащими двухвалентный марганец.

Среди собственно-карбонатных руд различают родохрозитовые и манганокальцитовые руды, а также слабо оруденелые марганецсодержащие известняки, находящие применение в качестве основных марганцевых флюсов при выплавке чугуна и стали.

Карбонатные руды обычно отличаются повышенным содержанием фосфора, от которого невозможно освободиться при простом механическом обогащении; поэтому в настоящее время подобные руды имеют незначительное применение.

В последние годы успешно разрабатывается новая технология двухстадийной плавки, позволяющая получать ферромарганец из богатых родохрозитовых руд, в связи с этим их промышленное использование может значительно возрасти.

Среди окисных и карбонатных руд марганцевых метаморфизованных месторождений выделяются несколько типов. Наибольшее значение имеют высококачественные браунитовые и браунито-гаусманитовые руды, распространенные в слабо метаморфизованных осадочных месторождениях марганца. Руды этого типа, наряду с неметаморфизованными окисными псиломе-

лано-пиролюзитовыми рудами, представляют собою важный вид сырья для производства ферромарганца и других сплавов с железом (шпигеля и силикошпигеля), употребляемых при выплавке сталей в мартеновских печах.

К другому типу руд относятся сравнительно очень слабо метаморфизованные карбонатно-гидросиликатные руды. Они представляют собою измененные карбонатные (опалово-карбонатные) осадочные руды, превращенные в крепкие тонкозернистые породы, содержащие скопления водных силикатов марганца типа бементита и неотокита, нередко ошибочно относимых к хлоритам. К рудам подобного типа принадлежат, по нашим данным, руды Усинского месторождения в Западной Сибири.

Среди более интенсивно метаморфизованных руд различают окисно-силикатные (браунит-родонит-бустамитовые) и чисто силикатные (кварц-родонит-бустамитовые) руды. Первый тип силикатных руд, содержащий окислы марганца, используется в сыром виде (в случае низкого содержания в них кремнезема) для подшихтовки при выплавке обыкновенных чугунов. Чисто силикатные марганцевые руды совершенно теряют свои металлургические свойства; они используются в качестве облицовочного материала или подолочного камня.

Вторичные (окисные) руды, слагающие обычно марганцевые шпалы месторождений, представлены твердыми кавернозными псиломелановыми и рыхлыми землистыми псиломелано-вернадитовыми рудами, находящимися обычно в тесном сростании с гидроокислами железа.

Подавляющее количество марганцевых руд рассматриваемых генетических типов используется для нужд металлургической промышленности и только сравнительно небольшая часть потребляется для других целей.

Общее представление об относительной роли марганца в различных странах с современной высокоразвитой промышленностью можно составить по данным потребления марганцевых руд в США в 1950 г. (по данным Мельхера, Горное Бюро США).

Для производства ферросплавов и металлического марганца израсходовано 1 379 392 т руды или 92,13% общего потребления.

Использовано руд непосредственно при получении стали и чугуна 57 462,0 т, или 3,84%. Для производства сухих элементов 34 484,0 т или 2,50%. Для нужд химической промышленности 22 930,4 т или 1,53%. Общее количество руды 1 497 269,9 т.

Как видно из приведенных данных, металлургической промышленностью перерабатывается свыше 95% марганцевых руд и лишь около 5% находит применение в химической и электротехнической промышленности.

В соответствии с главным своим назначением среди промышленных марганцевых руд выделяются 2 главных типа: металлургические и химические руды.

А. Metallургические руды. В основной своей массе они применяются для выплавки сплавов марганца с железом, поэтому при их промышленной классификации принимается во внимание прежде всего содержание в них этих металлов. Среди металлургических руд выделяются три основных промышленных класса:

1) марганцевые руды с очень небольшим содержанием железа,

2) железо-марганцевые руды, в которых оба металла присутствуют в существенных количествах, обычно при некотором преобладании железа, и

3) марганцевистые железные руды с резким преобладанием железа и небольшим содержанием марганца. Ограниченно используются в металлургии карбонатно-марганцевые руды.

Качественная характеристика перечисленных классов руд производится в соответствии с техническими требованиями, которые предъявляются к ним со стороны металлургической промышленности. В каждом классе выделяются различные типы, в зависимости от степени их обогатимости, а именно: 1) руды, не требующие обогащения; 2) легко поддающиеся обогащению простым грохочением или промывкой; 3) требующие для обогащения предварительного дробления и 4) руды, не поддающиеся удовлетворительному обогащению.

В промышленных сортах марганцевых руд, которые могут применяться в сыром виде без обогащения для выплавки различных марок ферромарганца, содержание марганца не должно быть меньше 35—40% при содержании железа около 5—7%. Количество кремнезема не должно превышать 9% или 9—15% и фосфора не более 0,17—0,20%.

В легко обогатимых сортах марганцевых руд содержание марганца не должно быть ниже 10—15%, а в трудно обогатимых рудах не ниже 20—25%.

В богатых сортах промышленных железо-марганцевых руд, не требующих обогащения, содержание марганца может колебаться от 10 до 30% при содержании в них железа соответственно от 5 до 15%. Суммарное содержание металла в этом типе руд должно достигать 40—50% при условии значительного содержания в них летучих компонентов (H_2O , CO_2 и др.). Для руд, бедных летучими, содержание металла не должно быть ниже 60%. Железо-марганцевые руды, сравнительно богатые железом и не пригодные для выплавки ферромарганца, находят применение главным образом при производстве шпигеля (зеркального чугуна), при этом предпочтительны малофосфористые, богатые марганцем сорта, содержащие от 18 до 20% марганца при суммарном содержании металлов ($Fe + Mn$) от 40 до 60%. Сравнительно кремнистые разности руд могут использоваться для выплавки силикомарганца.

Марганцовистые железные руды, обычно содержащие от 4 до 10% марганца при содержании железа не ниже 35% и фосфора не выше 0,05%, используются для выплавки марганцевистых чугунов. Сравнительно хорошо обогатимые руды должны содержать не менее 10—15% марганца при суммарном содержании $Fe + Mn = 30\%$. Они также используются при выплавке марганцевистых чугунов.

К марганцевистым известнякам и бедным марганцевым рудам предъявляются менее строгие требования. Марганцовистые известняки с содержанием от 8 до 12% марганца и богатые известью марганцевые карбонатные руды используются в качестве основных флюсов, частично заменяющих ферромарганец при плавке сталей в мартеновских печах. Содержание фосфора в них не должно превышать 0,005—0,006% на 1% Mn .

Для оценки качества металлургических руд, помимо содержания в них марганца и железа, большое значение имеют также количественные соотношения в них шлакообразующих окислов, количество летучих компонентов, содержание вредных примесей, присутствие легирующих металлов, физические свойства руд и некоторые другие данные.

К числу шлакообразующих окислов принадлежат: кремнезем, глинозем, окись кальция, окись магния и окись бария. Роль их в процессе плавки различна. Прежде всего, потери марганца, связанные с переходом марганца в шлак при раскислении и десульфуризации расплава, являются обычными для выплавки металла и возрастают с увеличением общего количества шлакообразующих компонентов. Кроме того, потери зависят также от основности шлака и его температуры. Шлакообразующие компоненты основного состава (CaO , MgO , BaO) вытесняют закись марганца, находящуюся в шлаке, и обуславливают, таким образом, переход в металл повышенного количества марганца. Вместе с тем увеличение основных компонентов в шлаке вызывает повышение его тугоплавкости. Преобладание кислых шлакообразующих компонентов (SiO_2 , Al_2O_3) требует введения добавочного количества флюса, вызывая увеличение объема шлака. Наиболее выгодные условия наблюдаются в так называемых самоплавких рудах, для которых отношение суммы основных к сумме кислых компонентов близко к единице.

Практически основность шлаков колеблется в широких пределах, так как марганцевые руды в большинстве случаев представлены кремнистыми разностями. Повышенное количество кремнезема в рудах при низком содержании в них щелочных земель вызывает необходимость вводить в шихту добавочные количества извести. Таким образом неизбежны большие потери марганца и увеличение расхода топлива или электроэнергии в связи с повышенным выходом шлака. Обычно кремнистые руды, сравнительно богатые марганцем и бедные железом, находят

применение при выплавке силикомарганца. Бедные железо-марганцевые кремнистые руды используются при выплавке литейных чугунов.

Главной вредной примесью для металлургических руд является фосфор, который в процессе плавки почти полностью переходит в сплав, повышая его хрупкость. В связи с этим, содержание фосфора в рудах строго лимитировано. Богатые марганцевые руды, пригодные для выплавки ферромарганца, должны содержать фосфора не более 0,003—0,0045% на 1% Mn, так как при более высоком содержании фосфора в рудах невозможно получить ферромарганец кондиционного качества. В железо-марганцевых рудах, идущих для выплавки шпигеля и силикошпигеля, содержание фосфора не должно превышать 0,005% на 1% Mn. Сравнительно бедные железо-марганцевые руды, не поддающиеся удовлетворительному обогащению и используемые для подшихтовки при выплавке чугуна, обычно содержат фосфор до 0,015% на 1% Mn. Присутствие серы в марганцевых рудах не сказывается сколько-нибудь серьезно на их качестве, так как при плавке она частично выгорает и сравнительно легко переводится в шлак.

Из металлов, легирующих сталь, в марганцевых рудах нередко обнаруживаются никель, кобальт, ванадий, молибден, вольфрам и некоторые другие. Однако, вследствие незначительного содержания, их легирующая роль невелика.

Для промышленной характеристики марганцевых руд существенное значение имеют также их физические свойства: твердость, кусковатость, пористость, термическая стойкость, спекаемость.

Твердые кусковые руды более экономичны при транспортировке и не дают больших потерь при сильном дутье в процессе плавки. Кроме того, они хорошо выдерживают нагрузку столба шихты в печи, обеспечивая нормальную ее газопроницаемость.

Плотные окисные руды обладают термической стойкостью. Они сохраняют первичную кусковатость и при высокой температуре печи, в то время как мягкие влагоемкие руды в этих условиях распыляются, нарушая газопроницаемость шихты. Пористое строение марганцевых руд способствует быстрой восстановимости окислов марганца и таким образом повышают производительность печей. Вместе с тем значительная пористость руд резко увеличивает их влагоемкость, в связи с чем возрастают транспортные расходы. В зимнее время, вследствие смерзаемости этих руд, нарушается нормальная загрузка доменных печей. Особенно легкой восстановимостью отличаются манганитовые, псиломелановые и вернадитовые руды, содержащие конституционную воду, которая высвобождается при высокой температуре печи, обуславливая резкое увеличение пори-

стости. Твердые малопористые обезвоженные руды должны быть подвергнуты некоторому измельчению для обеспечения скорости восстановления марганца при плавке.

Способность марганцевых руд сравнительно хорошо спекаться благоприятствует их агломерации. Легко агломерируются псиломелано-пирролюзитовые руды, состоящие преимущественно из гидроокислов марганца, в то время как браунитогансманитовые руды, сложенные безводными окислами, этой способностью не обладают.

Широкое применение марганца в промышленности обусловлено рядом важных свойств этого металла. Прежде всего марганец обнаруживает замечательные легирующие свойства, заменяя в ряде случаев более дорогие и дефицитные металлы в производстве специальных сортов высококачественных сталей. Присутствие марганца в составе обыкновенных чугунов и сталей в количестве всего лишь до 1% резко повышает их механические качества. Содержание марганца значительно увеличивает твердость стали, придает ей большую упругость и плотность, понижает при этом в мало углеродистых сортах стали тягучесть и вязкость. Введение углерода в определенных количественных соотношениях с марганцем при выплавке специальных сортов марганцевых сталей препятствует понижению вязкости стали и позволяет, увеличивая содержание марганца, значительно повышать ее механическую прочность. Сталь с содержанием 1,6—1,8% Mn и 0,1—0,4% C отличается большой устойчивостью против износа. Повышение содержания углерода до 0,9—1,5% и марганца до 11—14% (в сталях типа Гатфильда) сообщает им чрезвычайно высокую устойчивость против истирания и большую механическую прочность. Прочность этой стали возрастает под действием ударных нагрузок. В связи с этим она находит широкое применение для изготовления шаровых мельниц, частей драг, трамвайных стрелок и т. п. Такая сталь, кроме того, немагнитна.

Легирующие свойства марганца используются также в цветной металлургии. Среди сплавов марганца с цветными металлами наибольшей известностью пользуются разнообразные сорта марганцевой бронзы и латуни. Присутствие в них марганца в количестве всего лишь от 0,05 до 3,5% в сочетании с медью, цинком, железом, кремнием, свинцом, оловом, никелем или алюминием обуславливает разнообразие их механических антикоррозионных и других свойств. Они находят применение при изготовлении листов, проволоки, труб, отливок для корабельных винтов, деталей горных машин и других изделий, устойчивых против коррозии. Сплав Гейслера, содержащий 7—11% Al, 20—30% Mn и небольшие количества Sn, As, Sb, Bi и В, обладает ферромагнитными свойствами. Медно-марганцевый сплав с 4—5% Mn служит для изготовления турбинных лопастей.

Сплав, известный под названием манганина, содержащий от 8 до 12% Мп и 4% Ni, обладает большим электрическим сопротивлением и находит применение в электротехнике. Аллюминиево-марганцевые сплавы, содержащие от 0,5 до 3% Мп, отличаются высокой твердостью и устойчивостью против коррозии, они находят применение в авиационной промышленности. Небольшое количество марганца содержится в сплавах типа дуралюминия и во многих других сплавах цветных металлов.

Другим весьма ценным свойством марганца является его способность восстанавливать окислы железа и связывать почти весь находящийся в расплаве кислород, количество которого в стали не должно превышать 0,02%. Соединяясь со свободным кислородом, марганец способствует получению относительно плотных слитков с меньшим количеством газовых пузырьков. В силу своего большего, по сравнению с железом, сродства к кислороду марганец восстанавливает образующуюся в расплаве закись железа, присутствие которой в стали резко снижает ее механические качества. Возникающие при этом кислородные соединения марганца, малорастворимые в расплаве, переходят в шлак. В качестве раскислителя применяют также алюминий, кремний, способные энергично связывать кислород стали и образовывать слабо растворимые в расплаве кислородные соединения, переходящие затем в шлак. Однако, частично остающиеся при этом в металле алюминий и кремнезем не всегда полезны, тогда как марганец, находящийся в расплаве в несколько избыточном количестве, необходимым для раскисления металла, легирует сталь, обеспечивая ее повышенную прочность.

Марганец является также прекрасным десульфуризатором, способным переводить в шлак всю серу, присутствие которой в металле даже в ничтожном количестве служит причиной его хрупкости, особенно при горячей обработке. В силу большого сродства с серой марганец, взаимодействуя с сернистым железом, находящимся в жидком расплаве, образует сульфид марганца. Последний, обладая гораздо меньшей растворимостью в расплаве по сравнению с сернистым железом, почти нацело переходит в шлак. Понижение растворимости сернистого марганца при понижении температуры расплава имеет большое практическое значение, так как позволяет удалять серу из чугуна после выпуска его из доменной печи в ковш. Таким образом удаляется из чугуна от 60 до 70% серы.

Большое значение в металлургических процессах имеет также способность окислов и сульфидов марганца образовывать сравнительно жидко-текучие шлаки, благоприятствующие течению металлургических реакций и позволяющие легко отделять металл от шлака в конце плавки.

Таким образом, в силу исключительно благоприятного сочетания разнообразных свойств, марганец играет чрезвычайно

большую роль в промышленности и особенно в черной металлургии. Он входит в состав почти всех сортов чугуна и стали в количестве от 0,3 до 0,9%; при этом в некоторых специальных сортах высоколегированной марганцевой стали содержание его достигает 16—19%.

Марганец для раскисления, десульфуризации и легирования вводят в расплав главным образом в виде ферросплавов; поэтому производство их составляет важную отрасль металлургической промышленности. В среднем на 1 т стали, выплавляемой различными способами, расходуется (по данным американской практики) около 6,65 кг марганца. Из этого количества в виде ферромарганца расходуется 5,9 кг, или 88,7%, в виде силикомарганца — 0,6 кг, или 9,0%, зеркального чугуна — 0,1 кг, или 1,5% металлического марганца и руд — 0,05 кг, или 0,8%.

Среди сплавов марганца с железом наибольшее значение имеют различные марки высоко- и низкоуглеродистого ферромарганца. Известное применение в металлургии находит также силикомарганец, зеркальный чугун или шпигель, а также силикошпигель. Для легирования некоторых сортов стали и сплавов цветных металлов применяют металлический марганец. Для нужд цветной металлургии в относительно небольшом количестве выплавляют купромарганец (30% Мп и 70% Cu), марганцево-кремнистый алюминий, марганцевую бронзу, латунь и др.

В соответствии с общесоюзным стандартом различные марки доменного и электропечного ферромарганца содержат от 70 до 75% и от 75 до 80% и более процентов марганца; соответственно от 0,35 до 0,45% и от 0,30 до 0,33% фосфора; от 6 до 7% С; не более 2% Si и до 0,03% S. Среднеуглеродистые и малоуглеродистые сорта ферромарганца содержат не менее 80% Мп, не более 0,30% Р; и не более 1,5—0,5% С. Силикошпигель содержит не менее 60—65% Мп; 14—19% SiO₂, 18—0,20% Р и 1—2% С. Он представляет собой полуфабрикат для получения малоуглеродистого ферромарганца. Выплавка его производится из руд со средним содержанием железа и малым содержанием фосфора, а также из низкосортных богатых кремнием руд путем восстановления углеродом марганцевистых шлаков, или из смеси высокоуглеродистого ферромарганца с ферросилицием или с кремнеземом.

В состав зеркального чугуна, используемого в качестве заменителя ферромарганца при выплавке обычной стали, входит от 10 до 25% марганца, более 2% кремнезема, 0,18—0,22% фосфора, не более 0,03% серы и 3,5—5,5% углерода.

Относительно чистый марганец, применяемый в металлургии, получается путем восстановления кремнием, алюмотермическим восстановлением и электролизом. Общий ход процесса восстановления марганца по-существу аналогичен получению

малоуглеродистого ферромарганца с использованием силикомарганца в качестве восстановителя. Необходимые для этого марганцевые руды должны отличаться малым содержанием железа и фосфора. Сырьем могут служить также высокомарганцевые шлаки, образующиеся при восстановлении плавки нестандартных марок ферромарганца. Подобные шлаки отличаются низким содержанием железа и фосфора, полностью переходящими в металл.

При алюмотермическом восстановлении окислов марганца требуются достаточно чистые окисные, в том числе пиролюзитовые руды, содержащие менее 0,2% Fe, а также чистый алюминий с очень низким содержанием кремния и железа. Присутствие в пиролюзитовой руде других окислов марганца снижает энергию экзотермических реакций, при этом слишком высокое содержание кислорода приведет к уменьшению выхода марганца из-за улетучивания последнего, а слишком малая окисленность шихты приводит к неполному протеканию реакции. При использовании чистой окиси марганца получается металл с содержанием 99,5% Mn, в то время как при плавке высоких сортов марганцевых руд получается металл с содержанием 97—98% Mn, 0,8% Fe, 0,5% Si и 0,4—1,0% Al. Для производства марганца путем электролиза раствором марганцевых солей могут быть использованы марганцевые руды различных типов.

Б. Химические руды. Они находят применение преимущественно при производстве сухих электрических элементов; в меньшем количестве они используются в стекольном деле для обесцвечивания зеленого стекла, для приготовления химических соединений марганца, употребляемых в качестве фармацевтических препаратов и реактивов, в производстве противогазов для защиты от окиси углерода, в качестве катализатора, для очистки от вредных примесей в выхлопных газах автомобильных двигателей, при производстве олифы, масел, при выделке кожи, в фотографии, для изготовления цветных стекол и окраски глазури в керамическом производстве, при получении брома, иода и т. п.

Для целей этих разнообразных производств главное значение имеет содержание в марганцевой руде свободного кислорода, поэтому используются преимущественно высокосортные пиролюзитовые руды с содержанием двуокиси марганца свыше 80%.

В рудах, используемых для производства сухих батарей, содержание двуокиси марганца не должно быть ниже 89%, кроме того, содержание окиси железа в них не может превышать 3%, извести не выше 2—3%; растворимых соединений кобальта, никеля и мышьяка, являющихся в данном случае крайне вредными соединениями, не выше следов, меди (общей) 0,6 и растворимой — не более 0,002%. В этом производстве двуокись

марганца играет роль деполяризатора, в связи с чем большое значение имеет степень дисперсности материала, от которой зависит скорость течения реакций окисления. В этом и во многих других случаях, помимо содержания активного кислорода в рудах, большое влияние оказывает поверхностная энергия массы двуокиси марганца; в связи с этим наибольшую ценность имеют окисленные руды, состоящие из скрытокристаллического, чрезвычайно тонкодисперсного пиролюзита. К их числу относятся получившие мировую известность чатурские мягкие пироксидные руды, образовавшиеся в результате окисления манганита.

При производстве сухих батарей могут быть использованы также несколько более бедные двуокисью марганца, но очень тонкозернистые концентраты, получаемые при обогащении металлургических руд, а также искусственный активный пиролюзит, сырьем для которого могут служить различные сорта марганцевых руд.

Сырьем для получения марганцевокислого калия и натрия, хлористого и сернистого марганца и других соединений, используемых в химическом производстве, при анализах и т. п., служат также богатые двуокисью марганца окисленные руды. В ряде случаев, например при производстве сернокислого марганца, сырьем могут служить более бедные сорта марганцевых руд. Химические марганцевые руды, применяемые для устранения зеленоватой окраски стекла, вызываемой присутствием окислов железа, должны содержать не менее 80—90% MnO_2 и не более 1% Fe. При производстве некоторых специальных сортов стекла содержание двуокиси марганца должно быть не ниже 90% (при содержании железа менее 0,4%).

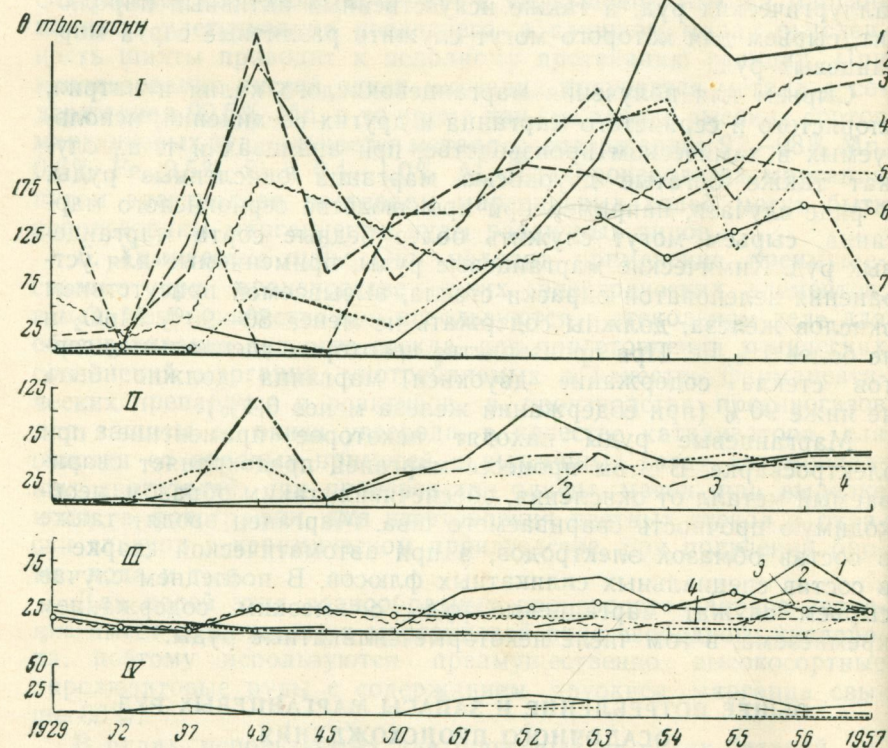
Марганцевые руды находят некоторое применение при электросварке. В этом процессе марганец предохраняет свариваемый металл от окисления, обеспечивая, таким образом, необходимую прочность свариваемого шва. Марганец вводят также в состав обмазок электродов, а при автоматической сварке — в состав специальных силикатных флюсов. В последнем случае сырьем служат марганцевые руды с высоким содержанием кремнезема, в том числе некоторые силикатные руды.

ОБЩЕЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ И ЗАПАСЫ МАРГАНЦЕВЫХ РУД ОСАДОЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Применение марганца в качестве красителя и обесцвечивающего средства в стекольном и керамическом производстве имеет тысячелетнюю давность. В конце 18 века, после открытия хлора и способов применения марганцевых руд для его производства, постоянным потребителем марганца стала химическая промышленность.

Первое применение марганца для улучшения качества ковкого чугуна и литой стали относится к 1839 г., но лишь после изобретения способа производства стали путем бессемерования в 1856 г., марганец нашел широкое применение в металлургии. С этого времени в течение уже более ста лет спрос на марганцевые руды со стороны металлургической промышленности неуклонно возрастает в связи с возрастанием производства обычных и специальных сортов сталей, ферросплавов и сплавов Mn с Cu, Ni, Sn, Zn, Al и др.

Мировая добыча марганцевых руд, составлявшая в 1878 г. всего лишь 57 тыс. т, резко возросла в связи с открытием и введением в эксплуатацию крупнейших осадочных месторождений в Чиатурах (1879), Никополе (1886), Центральных провинциях Индии (1892), Бразилии (1894) и продолжает неуклонно

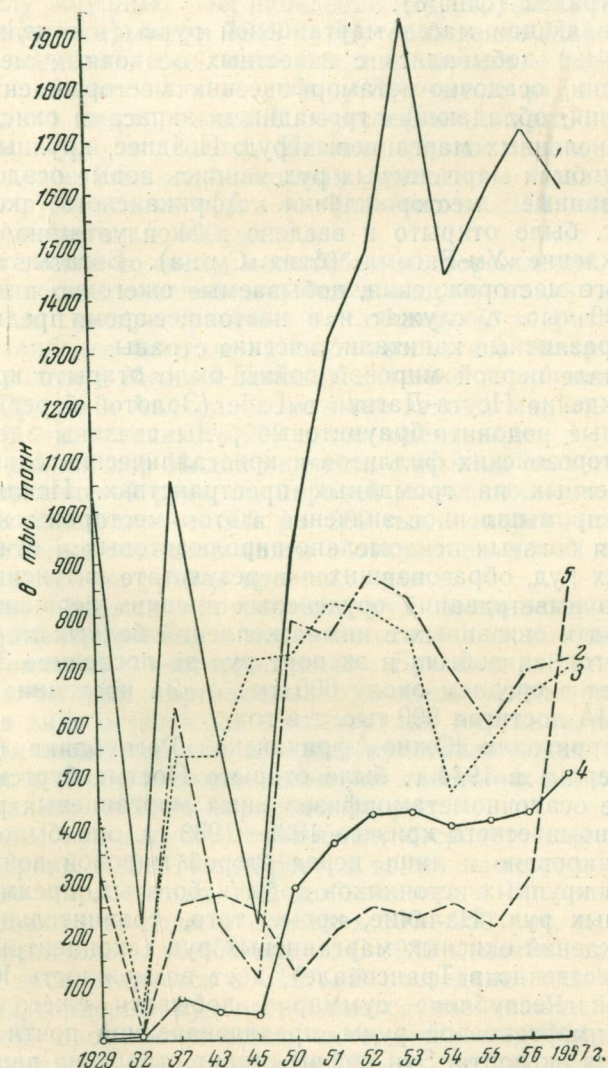


Фиг. 8. Добыча марганцевых руд

- I 1. Конго 2. США 3. Япония 4. Куба 5. Мексика 6. Гоа 7. Египет
 II 1. Турция 2. Австралия 3. Чили 4. Италия
 III 1. Индонезия 2. Ангола 3. Сев. Родезия 4. Филиппины 5. Испания 6. Швеция
 IV 1. Греция 2. Аргентина 3. Португалия 4. Бирма

увеличиваться вследствие интенсификации выработки, введению новых площадей и открытию новых крупных марганцевых месторождений в Африке.

Общая добыча марганцевых руд возросла к 1880 г. до 61,1 тыс. т, в 1890 до 367,8 тыс. т; в 1900 г. составила уже 1330,7 тыс. т, в 1913—2303,3 тыс. т, а в 1953 г. превысила 10 млн. т.



Фиг. 8. Продолжение

1. Индия 2. Южно-Африканская Республика 3. Гана 4. Марокко 5. Бразилия

При общем быстром возрастании темпов добычи и потребления марганцевых руд, отдельные периоды характеризуются резкими спадами. Они вызывались неблагоприятной конъюнктурой внешнего рынка для отдельных стран, добывающих и экспортирующих марганцевые руды, нарушением морских коммуникаций в военные годы, а также периодами общих депрессий в развитии сталелитейной промышленности в капиталистических странах (фиг. 8).

Подавляющая масса марганцевой руды (в отдельные годы свыше 94%) добывалась с известных осадочных месторождений России, осадочно-метаморфических месторождений Индии и Бразилии, обладающих громадными запасами окисных и богатых окисленных марганцевых руд. Позднее, крупными источниками добычи марганцевых руд явились новые осадочно-метаморфизованные месторождения Африканского континента. В 1908 г. было открыто и введено в эксплуатацию осадочное месторождение Ум-Багома (близ Суэца). Богатые вторичные руды этого месторождения, добываемые ежегодно в количестве около 200 тыс. т, служат и в настоящее время предметом экспорта в различные капиталистические страны.

В начале первой мировой войны было открыто крупнейшее месторождение Нсута-Дагвин в Гане (Золотой берег). Первичные бедные родонито-браунитовые руды связаны здесь с толщей протерозойских филлитов и кристаллических сланцев, распространенных на громадных пространствах. Исключительно большое промышленное значение в этом месторождении имеют скопления богатых псиломелано-пирролюзитовых и отчасти мanganитовых руд, образовавшихся в результате интенсивного тропического выветривания оруденелых древних первично осадочных пород и связанных с ними скоплений бедных марганцевых руд. Ежегодная добыча и экспорт руд за последние 30—40 лет составляет в среднем около 600 тыс. т. За последние годы вывоз в США достигал 800 тыс. т в год.

На территории Южно-Африканской Республики (в 100 км от Кимберли) в 1944 г. было открыто Постмасбургское месторождение осадочно-метаморфизованных марганцевых руд. В период экономического кризиса 1929—1933 гг. оно было частично законсервировано и лишь перед второй мировой войной стало одним из крупных источников добычи богатых, преимущественно окисных руд. Наличие, кроме того, сравнительно мелких месторождений окисных марганцевых руд (сконцентрированных преимущественно в Трансваале), дает возможность Южно-Африканской Республике суммарно добывать ежегодно около 1 млн. т марганцевой руды, предназначенной почти исключительно для экспорта. Эти цифры ставят страну на первое место по масштабу добычи марганцевой руды среди капиталистических стран.

Значительным поставщиком марганцевой руды является также Марокко, экспортирующее свои руды во Францию и частично в США. Ежегодная добыча марганцевой руды составляет здесь около 300 тыс. т; при этом основная масса руд добывается из месторождений Бу-Арфа и Имини, принадлежащих также к осадочным месторождениям, обладающим значительными скоплениями вторичных окисных руд остаточного типа.

К числу крупных месторождений Экваториальной Африки принадлежит открытое в 1949 г. месторождение Маанда, обладающее значительными запасами пирролюзита — псиломелановых руд и обеспечивающее добычу 800 тыс. т руды ежегодно.

Несколько месторождений окисленных марганцевых руд разрабатывается в Конго. Исключительное значение имеет месторождение Кисанге, в котором ежегодно добывается около 400 тыс. т руды для экспорта во Францию и США; общие запасы их оцениваются в 100 млн. т.

Значительные по своим масштабам месторождения осадочно-метаморфических окисных и окисленных марганцевых руд Индии широко распространены на обширной территории этой страны. Наиболее богатые из них находятся в центральных ее частях — в штате Мадхья-Прадеш, а также в районах Мадрас, Бомбей, Орисса и Андхра. Возможные запасы марганцевых руд в Индии очень велики. В 1909 г. они оценивались в 114 млн. т, и, хотя с давних пор Индия является одним из главных поставщиков марганцевой руды на мировой рынок, добывая в последнее время ежегодно от 300 до 900 тыс. т марганцевой руды, общие учтенные запасы в связи с открытием новых месторождений остаются на уровне прежних оценок.

Основная добыча марганцевых руд Американского континента сконцентрирована в первично-осадочных, интенсивно метаморфизованных месторождениях Бразилии. Значительные скопления богатых марганцевых руд здесь находятся главным образом в виде остаточных концентраций марганца, образовавшихся при выветривании древних кристаллических марганецсодержащих пород и подчиненных им пластовых залежей метаморфизованных железо-марганцевых руд.

Наиболее крупные месторождения сосредоточены в штатах Минас-Жераис, Байа, Мату-Гросу, а также на территории Ампя. Количество марганцевых руд, добываемых в Бразилии, колеблется в различные годы в пределах 200—250 тыс. т. В 1958 г. добыча увеличилась до 800 тыс. т. С 1939 г. почти вся добываемая руда экспортируется в США. В последние годы ощутимые запасы марганцевых руд потребляются развивающейся металлургической промышленностью внутри страны. Общие запасы марганцевых руд оцениваются в 70 млн. т. Они сконцентрированы почти исключительно в месторождениях Урукум в штате Мату-Гросу (34 млн. т), в месторождениях Ампя (25 млн. т),

в месторождении Морро-да-Минна, в месторождениях округа Мигуель-Бурнер (10 млн. т).

Значительно меньше марганцевых руд добывается в Мексике, Чили, Кубе и США.

В Мексике широко распространены мелкие месторождения, заключающие сравнительно небольшие количества бедных кремнистых и карбонатных марганцевых руд. Суммарные запасы их определяются в 5 млн. т. В военное время добывалось всего лишь 50—70 тыс. т руды, которая потреблялась почти исключительно внутри страны. К 1958 г. в связи с увеличением выплавки ферромарганца, предназначенного для экспорта в США, добычи возросла до 300 тыс. т.

Месторождения марганца в Чили находятся преимущественно в провинции Конвимбо, а также близ Валенар. Большинство месторождений небольшие, но известно также несколько месторождений с запасами марганцевых руд от нескольких сотен до 1 млн. т.

В Уругвае в 550 км от Монтевидео находятся месторождения железо-марганцевых руд с содержанием 34,8% железа и 22,7% марганца с общими запасами до 80 млн. т.

Одним из сравнительно крупных поставщиков марганцевой руды на мировой рынок является Куба. После второй мировой войны из различных небольших месторождений на территории этой страны добывалось около 200—250 тыс. т марганцевых металлургических руд, нуждающихся в обогащении, и около 10 тыс. т высококачественных первосортных руд, экспортированных в США. Значительные количества марганцевых руд добываются главным образом в месторождении Чарко Редондо в провинции Ориенте.

Богатые марганцевые руды Кубы относятся преимущественно к остаточным концентрациям марганца, образовавшимся в результате интенсивного выветривания бедных осадочных марганцевых руд и марганценосных пород. В некоторых месторождениях залежи руд, находящиеся в ассоциации с яшмами, принадлежат, по-видимому, к вулканогенно-осадочным образованиям. Общие запасы металлургических марганцевых руд Кубы оцениваются приблизительно в три миллиона тонн, из которых около двух миллионов относятся к сравнительно бедным низкокачественным рудам.

Среди капиталистических стран США является одним из самых крупных потребителей марганцевых руд, однако на ее территории практически отсутствуют сколько-нибудь значительные месторождения богатых марганцевых руд, могущих удовлетворить потребности этой страны. В последние годы в США в довольно широких масштабах использовались карбонатные (родохрозитовые) руды, находящиеся в виде жильной массы в полиметаллических рудных жилах гидротермального место-

рождения Бьютт в штате Монтана. После флотации и обжига этих сырых карбонатных руд, содержащих около 14% Мп, получается концентрат с содержанием до 58% Мп при низком содержании железа. Общие запасы марганцевых руд в этом месторождении оцениваются приблизительно в 5 млн. т. В США имеются также значительные скопления низкосортных железо-марганцевых руд, находящихся в настоящее время ограниченное применение в металлургии. Общие запасы подобных руд, содержащих от 8 до 10% Мп, определяются в 800 млн. т.

Наиболее крупные скопления бедных, первично осадочных руд находятся в США среди метаморфизованных докембрийских пород в районе Кюона в штате Миннесота. Кремнистые и карбонатные железо-марганцевые руды в этом районе обычно содержат от 7 до 10% марганца; лишь местами содержание марганца в них повышается до 15% при содержании железа около 37%. Скопления первично осадочных марганцевых руд с содержанием марганца всего лишь в 5—6% находятся также в районе Артиллерия в штате Аризона и в некоторых других местах США. Несмотря на большие усилия, которые в последние годы США делают для использования отечественных марганцевых руд, их роль в общем потреблении марганца остается незначительной.

В странах западной Европы отсутствуют крупные месторождения высококачественных марганцевых руд. Сравнительно бедные руды добываются в месторождениях Ла Фороньер, Сент Андре, Лас-Кабес во Франции, в месторождении Вигтауншир и некоторых более мелких в Англии. Источником марганцевого сырья в ФРГ служат бедные по содержанию марганца железные руды ряда железорудных месторождений, а также марганцевые руды небольших месторождений в Тюрингии, Гессене, Нассау и др. Сравнительно много небольших месторождений качественных марганцевых руд известны в Испании в провинции Гуэльва, Свюдат-Реаль, Овьедо и др.; их общие запасы оцениваются в 600 тыс. т, добыча руды составляет около 40 тыс. т.

Более крупные месторождения с общими запасами около 400—500 тыс. т находятся в Греции. Суммарная добыча марганцевой руды здесь составляет около 20—30 тыс. т.

Значительными запасами марганцевых руд (около 2,5 млн. т) обладает Италия. Они сконцентрированы в ряде месторождений, из которых наибольшее значение имеет месторождение Гимбатеа, заключающее около 2 млн. т руды с содержанием от 15 до 25% марганца.

Бедные марганцевые руды осадочного происхождения известны в районах Южных и Восточных Карпат, в горах Кодру и в других районах Румынии. В ряде этих месторождений содержатся богатые марганцевые руды, образовавшиеся в резуль-

тате окисления метаморфизованных осадочных скоплений марганца. Их общие запасы определяются в 9 млн. т.

В Болгарии известны марганцевые месторождения осадочного и вулканогенно-осадочного происхождения, содержащие скопления сравнительно богатых руд.

Значение перечисленных месторождений, за исключением, может быть, месторождений Румынии с их сравнительно большими общими запасами, не велико.

Общая добыча марганцевых руд в странах Западной Европы составляет около 140 тыс. т при ежегодном потреблении около 1,7 млн. т руды. Образующийся таким образом дефицит в марганцевых рудах покрывается их ввозом из других стран.

Общие запасы промышленных марганцевых руд в капиталистических странах в настоящее время определяются ориентировочно в 758 млн. т. Более половины этого количества руд (52,2%) сконцентрировано в крупных месторождениях Африки, 24,3% общих мировых запасов руд находится в пределах Северной и Южной Америки, из них подавляющая масса заключена в месторождениях Бразилии. 22,9% марганцевых руд сосредоточено в Азии, главным образом в месторождениях Индии. Около 0,5% мировых запасов марганцевых руд находится в Европе и совершенно ничтожные количества (0,1%) в Австралии и Океании.

Нельзя при этом не отметить большие потенциальные возможности главных во многих частях еще слабо разведанных и оцененных марганцевых районов Индии, Бразилии и Африки. Имеются большие возможности значительного увеличения запасов марганцевых руд за счет возможного открытия новых месторождений.

Так, сравнительно недавно, в районе Франсвила в Габоне было открыто новое крупнейшее месторождение марганцевых руд третичного возраста. Богатые первично-окисные оолитовые руды этого месторождения содержат до 50—57% Mn. Общие запасы месторождения оцениваются по предварительным данным не менее чем 200 млн. т. Это месторождение интересно также в том отношении, что оно является одним из крупных осадочных месторождений марганцевых руд третичного возраста, известных до настоящего времени лишь на территории СССР.

При общем достаточно широком распространении крупных марганцевых месторождений в пределах различных континентов общее их пространственное размещение не вполне благоприятно для многих стран.

Основные капиталистические страны с высокоразвитой металлургической промышленностью не имеют сколько-нибудь значительных запасов богатых марганцевых руд и не в состоянии удовлетворить потребность в марганцевых рудах за счет

собственных ресурсов; поэтому они вынуждены систематически импортировать марганцевые руды в большом количестве.

Добыча марганцевых руд в США составляет лишь от 6 до 10% общего количества марганцевых руд, потребляемых в стране. Таким образом, США вынуждены ежегодно ввозить около 2,5 млн. т марганцевой руды. Эта цифра составляет несколько более половины мирового импорта марганцевых руд. Значительные количества их ввозятся также многими другими капиталистическими странами: около 500 тыс. т марганцевой руды ввозит Англия, 660 тыс. т — Франция, 423 тыс. т — ФРГ, 210 тыс. т — Япония и многие другие страны.

Мировые ресурсы богатых марганцевых руд сконцентрированы в сравнительно небольшом числе крупнейших месторождений Европы, Азии, Африки и Америки. Главными мировыми поставщиками марганцевых руд являются: СССР, Индия, Бразилия, Южно-Африканская Республика, Гана, Марокко, Конго, а также Египетский район ОАР, Экваториальная Африка и некоторые другие страны. Все крупные месторождения, являющиеся источником мировой добычи марганца, принадлежат, по существу, к первично-осадочным концентрациям этого элемента. Среди них находятся месторождения, не затронутые или слабо затронутые процессами метаморфизма и сохранившие основные черты осадочных образований. К их числу относятся месторождения: Чиатурское, Никопольское, Полуночное, принадлежащие к обширной Украинско-Кавказско-Уральской провинции третичных (палеогеновых) месторождений марганца, в которых сосредоточены основные запасы марганцевых руд СССР.

Многие месторождения в марганцевых районах мира залегают среди древних осадочных и вулканогенно-осадочных образований. Они подверглись значительным изменениям под влиянием процессов регионального метаморфизма и приобрели черты осадочно-метаморфизованных и метаморфических месторождений. К их числу принадлежат крупнейшие месторождения богатых марганцевых руд, известных в пределах Бразильской, Индийской, Западно- и Южно-Африканской марганценозных металлогенических провинций докембрийского возраста. Месторождения подобного типа обеспечивают добычу около $\frac{1}{3}$ мировой потребности марганцевых руд. Известны также метаморфизованные месторождения, образовавшиеся в другие геологические эпохи, но они не имеют столь большого экономического значения. Большую роль в промышленности играют также руды, образовавшиеся в результате древнего и современного выветривания.

Подавляющая часть месторождений Индии, Ганы, Бразилии, Египта, Марокко и др. тропических и субтропических стран характеризуется развитием мощных зон окисления типа марган-

цевых шляп. Они содержат очень богатые марганцевые руды, образовавшиеся при окислении марганценосных пород и руд осадочного и осадочно-метаморфического происхождения. Исключительно широкое развитие в этих марганцевых районах получают также богатые остаточные скопления марганца, возникшие в результате интенсивного выветривания, в различной степени оруденелых кристаллических сланцев, филлитов и скоплений бедных марганцевых руд в условиях влажного тропического климата.

Среди металлогенических марганцевых эпох и провинций СССР следует упомянуть:

1. Провинцию осадочных марганцевых месторождений кембрийского возраста, расположенную на территории Западной Сибири; наиболее крупное Усинское месторождение карбонатных марганцевых руд этой провинции расположено в горах Кузнецкого Алатау.

2. Девонскую провинцию месторождений марганцевых руд вулканогенно-осадочного происхождения на Южном Урале. Руды Южного Урала в различной степени метаморфизованы и на территории Центрального Казахстана с известными осадочными месторождениями марганцевых руд Атасуйского района связаны с отложениями радиоляриевых железистых яшм, залегающих среди осадочно-вулканогенных образований.

3. Нижнекарбонную Урало-Казахстанскую провинцию марганцевых месторождений, обнимающую южную часть Урала (Аккермановское и др. месторождения).

4. Известны также пермские марганценосные отложения на западном склоне Урала и ряд мелких месторождений в пределах южных предгорий Ванданского хребта (в 100 км к северо-востоку от г. Хабаровска).

5. Намечаются, наконец, общие черты металлогенической провинции марганцевых месторождений мелового периода, распространенных на Балканах и на Анатолийском побережье в Турции; известны незначительные марганцеворудные проявления того же возраста в Закавказье и довольно крупные осадочные месторождения марганца в Марокко.

Месторождения марганца четвертичного периода, хотя и очень широко распространены в природе в виде незначительных скоплений, не представляют промышленного интереса. Гораздо большую роль могут играть крупные современные концентрации окисных соединений марганца и железа в виде конкреций и корок, которые во многих местах покрывают дно Тихого и Индийского океанов. Подобные образования, известные на огромных пространствах дна океанов, могут рассматриваться в качестве возможного резерва марганцевых руд, имеющего практический интерес особенно для районов, остро нуждающихся в окисных рудах, пригодных для выплавки ферромарганца.

Следует отметить, что среди марганцевых месторождений, различных геологических периодов, исключительная по своему обилию концентрация марганца отмечается для олигоцена и докембрия. К числу месторождений олигоценового возраста относятся наиболее крупные из известных в настоящее время не метаморфизованных месторождений осадочных марганцевых руд (Чиатурское, Никопольское и ряд других месторождений СССР, а также недавно открытое крупнейшее осадочное месторождение богатых марганцевых руд в Габоне). К месторождениям докембрийского возраста относятся крупнейшие метаморфизованные месторождения марганцевых руд в различных районах Индии, Бразилии, Южной и Западной Африки.

В марганцевых месторождениях этих двух геологических эпох сосредоточены, по-существу, почти все учтенные в настоящее время запасы промышленных марганцевых руд и почти вся мировая добыча марганца.

Как уже упоминалось, все промышленные марганцевые руды, добываемые в огромном количестве, предназначаются в основном для выплавки чугуна, получения обыкновенных и специальных сортов стали, а также для производства различных сплавов, химических препаратов, лаков, красок, керамики, стекла и т. п. Без марганца невозможно развитие современной промышленности. Неуклонное возрастание добычи и потребления марганцевых руд определяется прежде всего ростом выплавки чугуна и стали и отражает, таким образом, общий рост промышленности той или иной страны. В настоящее время неизвестно вещество, которое могло бы заменить марганец, по крайней мере в главных отраслях промышленности. Исключительные свойства этого элемента и широкие экономические возможности добычи его в больших количествах обуславливают общее возрастание применения марганца в металлургическом производстве взамен других более дорогих и дефицитных металлов.

Громадное увеличение выплавки чугуна и стали, предусмотренное 20-летним планом развития народного хозяйства СССР, требует расширения сырьевой базы марганцевых руд Советского Союза в непосредственной близости от районов строящихся предприятий черной металлургии и дальнейшего увеличения добычи марганцевых руд. При этом возникает необходимость, наряду с выявлением общих закономерностей образования различных формаций осадочных пород и связанных с ними месторождений марганцевых руд, детального изучения строения, состава и условий образования самих рудных скоплений.

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ДАЛЬНЕЙШЕГО ИЗУЧЕНИЯ ОСАДОЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

Изложенные выше данные свидетельствуют об огромном значении марганца в мировом хозяйстве и о решающей роли месторождений первоначально осадочного происхождения как источника марганцевого сырья.

Бурное развитие металлургической промышленности в нашей стране вызывает необходимость значительного увеличения добычи марганцевых руд, прежде всего путем поисков новых месторождений высококачественного марганцевого сырья в восточных районах страны; необходима также разработка рациональных методов обогащения и путей наиболее целесообразного использования марганца в промышленном производстве.

Основная задача, стоящая перед исследователями, заключается прежде всего в разработке теоретических основ прогнозов открытия новых марганцевых месторождений различных генетических типов, в первую очередь осадочных, осадочно-метаморфизованных, а также месторождений выветривания, т. е. экзогенных месторождений.

Особого внимания в качестве возможного марганценосного района заслуживает Алтае-Саянская складчатая область в Западной Сибири. Анализ имеющихся материалов, характеризующих геологическое строение этой территории, а также данные о составе и строении известных здесь марганцевых месторождений и рудопоявлений, позволяют рассматривать эту область как особую марганценосную провинцию осадочных и вулканогенно-осадочных месторождений древнего возраста. В различных частях указанной обширной территории известны многочисленные мелкие железные и марганцевистые рудопоявления и месторождения, содержащие промышленные руды. К числу их принадлежит Мазульское, расположенное в районе хр. Арга, Дурновское — в Салаире, Усинское — в горах Кузнецкого Алатау и ряд рудопоявлений в Горной Шории, Туве и в северо-восточных районах области.

Выявление перспективных площадей возможно здесь лишь на основе установленных закономерностей образования и размещения в пределах этой обширной марганценосной провинции продуктивных эффузивно-осадочных формаций горных пород, выявления особенностей смены составляющих их парагенетических комплексов и параллелизации различных свит этих пород с учетом их фациальных изменений.

Наряду с изучением особенностей геологического строения и тектоники региона первостепенное значение имеет также выяснение палеоклиматической обстановки и палеогеографии верхнего синия, нижнего кембрийского и девонского времени, к

отложениям которых приурочены максимальные концентрации марганца в данной металлогенической провинции.

Изучение особенностей образования и формирования осадочных (эффузивно-осадочных) пород должно производиться в тесной взаимной увязке с исследованием специфических особенностей образования и формирования залегающих в них осадочных марганцевых и железо-марганцевых месторождений различных генетических типов, так как образование осадочных формаций и концентрация в них гидроокислов марганца и железа определяется единым процессом осадкообразования, протекающего в определенных климатических, тектонических, геохимических и других условиях.

Выделение перспективных марганценосных площадей и правильная постановка поисков новых месторождений зависят в очень большой степени от точности наших представлений об условиях образования рудных скоплений, характерных для определенных формаций осадочных горных пород в данном районе. Особый интерес вызывают Мазульское, Дурновское, Усинское и некоторые другие рудопоявления характеризующие, как показали наши исследования, различные типы эффузивно-осадочных и осадочных месторождений в пределах Алтае-Саянской складчатой области. Подобные месторождения рассматриваются нами в качестве типичных («опорных») месторождений, изучение которых позволит выявить характерные признаки рудных концентраций эффузивно-осадочного происхождения и получить правильное представление об особенностях процесса формирования осадочных месторождений в условиях проявления вулканической деятельности.

Опорными месторождениями для выяснения характерных черт эффузивно-осадочного процесса и условий образования промышленных концентраций марганца и железа, связанных с яшмами, служат также месторождения Примагнитогорского района. Рудные скопления в этом крупном регионе, хотя они неоднократно являлись предметом исследования геологов и разведчиков, все же нуждаются в систематическом комплексном литолого-рудно-минералогическом изучении. Важнейшая особенность марганцевых месторождений этого района, отличающая их от Мазульского месторождения, заключается в том, что они формировались в прибрежных частях морских бассейнов, в удалении от очагов вулканической деятельности. Железистые яшмы, вмещающие линзовидные рудные скопления, подчинены здесь сравнительно мелкозернистым туффитам и туфам, состоящим почти исключительно из тончайших пелловых частиц. Образование яшм происходило в мелководном бассейне в условиях значительного развития радиолярий, в обстановке ослабленной подводной вулканической деятельности, которая широко проявилась в других частях района.

При изучении Примагнитогорских и других месторождений, залегающих среди древних осадочных толщ, большое значение имеет установление критериев изменения руд в различные этапы: диагенеза и последующего метаморфизма. Очень важно установить особенности изменения состава, возникновения новых минеральных ассоциаций, возникновения новых структур и текстур, типичных для каждого из указанных этапов. Эти данные необходимы для правильного понимания условий образования месторождений марганцевых руд, особенно при установлении типа первоначальных руд в метаморфизованных месторождениях.

Особый научный интерес вызывает также вопрос о возможных источниках кремнезема, железа и марганца для образования месторождений Примагнитогорского района. В настоящее время необходимы более объективные и точные данные о том, внесены ли эти вещества в морской бассейн непосредственно подводными минерализованными источниками или эманациями, связанными с вулканической деятельностью, или же они образовались в результате интенсивной переработки тонкого пирокластического материала и излившихся лав, или другим путем. В частности, необходимо изучить вопрос, в какой мере при этом могло происходить образование золь кремнезема, окислов и карбонатов железа и марганца за счет продуктов выветривания областей суши, прилегающих к морскому бассейну. Решение вопросов, непосредственно связанных с выяснением условий образования эффузивно-осадочных месторождений марганца, генетически связанных с железистыми яшмами, крайне необходимо для выработки научных основ для оценки возможности нахождения месторождений подобного генетического типа в новых марганценосных районах страны.

Рудные скопления Примагнитогорского района заслуживают также детального изучения в связи с тем, что для них характерны существенные преобразования, происшедшие под влиянием контактового и регионального метаморфизма. Первоначальные гидроокисные и карбонатные соединения марганца и железа оказались превращенными в скопления браунита, гаусманита, гематита и магнетита с образованием родонита, пироксмангита и разнообразных других, слабо еще изученных силикатов марганца.

Известного внимания заслуживают имеющиеся данные о строении и составе мощных зон древнего и современного выветривания, развитых в пределах метаморфизованных марганцевых месторождений Южного Урала. Наиболее важно при этом установить влияние климатических и биологических условий на характер и скорость выветривания различных эффузивно-осадочных месторождений, окисных и карбонатных, железистых

и марганцевых руд на характер переноса продуктов химического выветривания, а также на условия образования остаточных скоплений марганца и железа.

Серьезного изучения заслуживает намечающаяся марганцевая провинция пермского возраста в районе хр. Вандан и прилегающего к нему с северо-западной площади бассейна рек Кур и Урми на Дальнем Востоке. Развитые в этом районе осадочные и вулканогенно-осадочные породы обладают рядом признаков, указывающих на возможное присутствие в них скоплений марганцевых руд. Район, прилегающий к Ванданскому хребту, сравнительно мало освещен в геологическом отношении. Известное в Юго-восточной части района, в предгорьях Ванданского хребта месторождение марганцевых руд принадлежит к типичным морским осадочным образованиям, связанным с кремнистыми породами. Оруденение приурочено к толще яшм и яшмовидных кремнистых сланцев воронежской свиты, условно отнесенной к осадочным образованиям пермского возраста. В основании свиты найдены конгломераты, в которых наряду с гальками песчаников и сланцев нижележащей хабаровской свиты присутствуют обломки диабазов, пемза и диабазовые туфы, свидетельствующие о некотором проявлении эффузивной деятельности во время рудоносной толщи осадочных пород. Среди грубослонистых псиломелановых руд зоны окисления, вскрытой в настоящее время горными выработками, в ряде участков месторождения найдены реликты скоплений браунита. Эти данные указывают на существование в месторождении фации первичных окисных руд, а также свидетельствуют об ошибочности представления о сильном проявлении в месторождении регионального метаморфизма. Родонитовые руды имеют незначительное распространение лишь в Северо-восточных участках месторождения, непосредственно вблизи выходов гранита и, очевидно, обязаны своим происхождением контактовому влиянию последнего. Выделение перспективных площадей на этой территории при общих благоприятных признаках, указывающих на возможность нахождения здесь марганцевых месторождений, возможно, лишь после уточнения существующей геологической карты района, более детального изучения состава, строения и условий образования развитых здесь горных пород, составления палеогеографической и фациально-литологической карт пермских образований и увязки этих данных с особенностями тектонического развития и вулканизма района. При этом большое внимание должно быть уделено изучению минерального состава, установлению фациальных изменений, а также текстурных и структурных особенностей рудных скоплений.

Для разработки способов наиболее рационального использования марганцевого сырья, наряду с исследованиями, ориентированными на выявление новых месторождений марганца,

необходимо также детальное изучение вещественного состава различных типов руд, текстурных и структурных признаков на крупных разрабатываемых в настоящее время месторождениях.

Особое значение имеет разработка способов использования бедных и непромышленных руд в металлургии, других отраслях промышленности и сельском хозяйстве. Большое экономическое значение имеет также разработка способов использования бедных кремнистых и фосфористых руд при выплавке ферросплавов, а также внедрение метода получения стандартных и других марок ферромарганца из богатых родохрозитовых фосфористых руд.

ЛИТЕРАТУРА

- Авалиани Г. А. Марганец. Оценка месторождений при поисках и разведках. Вып. 14. Геолгиздат, 1953.
- Андрущенко П. Ф. Минералогия марганцевых руд Полуночного месторождения. Труды Ин-та Геол. наук, серия рудных месторожд., 1954, вып. 150.
- Бетехтин А. Г. Промышленные марганцевые руды СССР. М., Изд-во АН СССР, 1946.
- Вернадский В. И. Геохимическая история марганца. Очерки геохимии. Горгеонефтеиздат, 1934.
- Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. Геохимия, 1956, № 1.
- Гинзбург И. И., Рукавишникова И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. М. Изд-во АН СССР, 1951.
- Зверев Л. В., Контарович Г. И. Марганец. Требования к качеству минерального сырья. Вып. 24. Госгеолтехиздат, 1960.
- Пустовалов Л. В. Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии.— Проб. сов. геологии, 1933, № 1.
- Пустовалов Л. В. О путях подхода к изучению и о задачах исследования осадочных пород.— Докл. АН СССР, 1952, вып. 1.
- Пустовалов Л. В. Современное состояние вопроса об осадкообразовании. *Congres Geologiegne international Section XIII—I. Algerr*, 1954.
- Розин М. С. Марганец. Минеральные ресурсы капиталистических стран. Госнаучтехиздат, 1959.
- Ронов А. Б., Ермишкина А. И. Распределение марганца в осадочных породах. Геохимия, 1959, № 3.
- Салли А. Марганец. Металлургиздат, 1959.
- Страхов Н. М. Типы осадочного процесса и формации осадочных пород. Изв. АН СССР, серия геол., 1956, № 8.
- Ферсман А. Е. Марганец. Геохимия. Т. IV. Госнаучтехиздат, 1939.
- Чухров Ф. В. Коллонды земной коры. М., Изд-во АН СССР, 1955.