

УДК 549.51 : 546.711/717

ЧУХРОВ Ф. В., ГОРШКОВ А. И., СИВЦОВ А. В., БЕРЕЗОВСКАЯ В. В.,
ДИКОВ Ю. П., ДУБИНИНА Г. А., БАРИНОВ Н. Н.

АХТЕНСКИТ — ПРИРОДНЫЙ АНАЛОГ ε -MnO₂

Описан новый окисел марганца — ахтенскит ε -MnO₂ (Ахтенское месторождение, Южный Урал), который является структурным аналогом ферроксигита δ' -FeOОН. Параметры гексагональной элементарной ячейки равны: $a_0 = 2,85 \pm 0,02$ Å, $c_0 = 4,48 \pm 0,03$ Å.

Приведены данные детального изучения с помощью аналитической электронной микроскопии новой находки ахтенскита и его железистой разновидности с горы Зарод в прибрежной зоне Сихотэ-Алиня.

Описаны опыты по биогенному получению ε -MnO₂, протекающие при быстром течении реакции окисления Mn²⁺ до Mn⁴⁺. Опыты позволили предположить связь между окислением марганца при образовании ахтенскита с деятельностью бактерий.

В 1951 г. Ю. Д. Кондрашев и А. И. Заславский [2] из раствора Mn(NO₃)₂ в 2 HNO₃ окислением Mn²⁺ под действием хлората калия получили новую фазу — MnO_{1,67} с 5,3% воды. В соответствии с рентгеновской дифракционной картиной была предложена модель структуры с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов кислорода и статистическим распределением Mn⁴⁺ в половине октаэдрических положений. Параметры гексагональной элементарной ячейки: $a_0 = 2,786 \pm 0,001$ Å; $c_0 = 4,412 \pm 0,001$ Å; пространственная группа D_{6h}⁴ — R6₃/mmc (C6/mmc). Ю. Д. Кондрашев и А. И. Заславский предложили для изученной ими фазы название ε -MnO₂. Они также показали, что ε -MnO₂ резко отличается по дифракционным признакам и соответственно по параметрам элементарной ячейки и сингонии от пиролюзита, криптомелана, рамсделлита, γ -MnO₂ с несовершенной структурой.

В 1978 г. П. М. де Вольфф с соавт. [11] опубликовали данные о ε -MnO₂, полученной путем электролитического осаждения; сделан вывод, что ее структура практически идентична структуре ε -MnO₂ по Кондрашеву и Заславскому; параметры гексагональной элементарной ячейки, синтезированной при электролизе фазы: $a_0 = 2,80$, $c_0 = 4,45$ Å.

Методами просвечивающей электронной микроскопии нами впервые установлен [7, 10] природный аналог искусственной ε -MnO₂ в образце псиломелана из Ахтенского месторождения бурых железняков на Южном Урале (содержащий ε -MnO₂ образец получен из музея Ленинградского горного института). Выделения ε -MnO₂ в этом образце образуют вместе с криптомеланом и исутитом тонкие смеси темно-серой или черной окраски, в которых отдельные компоненты микроскопически и под бинокулярной лупой неразличимы. Выделить чистую фазу ε -MnO₂ для химического анализа не представилось возможным. Ее аналогия по структуре и составу искусственно полученному окислу ε -MnO₂ полностью обоснована данными микродифракции электронов, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и энергодисперсионного анализа. Спектры энергетической дисперсии различных частиц и агрегатов ε -фазы из Ахтенского месторождения показывают, что катионы в этой фазе представлены лишь марганцем (врезка на рис. 1). Рентгеновское фотоэлектронное исследование природного ε -MnO₂ позволило установить, что в нем содержатся четырехвалентный марганец и кислород; группы OH и молекулярная вода не обнаружены. Методом микродифракции электронов в некоторых пробах с ε -MnO₂ установлены две модификации тодорокита ($a_0 = 19,5$ и $a_0 = 24,4$ Å), гётит и в одной пробе пиролюзит.

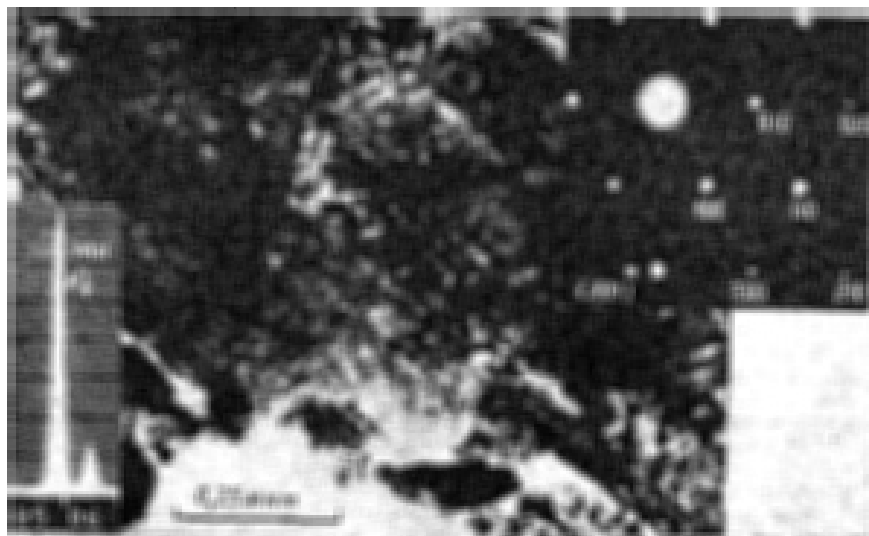


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение ахтенскита из Ахтенского месторождения; на врезках — электронограмма, отображающая плоскость (001)* обратной решетки этого минерала и его энергодисперсионный спектр

ε -MnO₂ из Ахтенского месторождения на электронно-микроскопических снимках (рис. 1) в основном представлен агрегатами относительно мелких пластинчатых частиц с базисной гранью (001). Во многих агрегатах пластинки строго параллельны относительно друг друга. Поэтому электронограммы, полученные от их агрегатов, практически точечные (врезка на рис. 1). Объяснить это можно тем, что чешуйчатые агрегаты ориентированных частиц природного ε -MnO₂ возникают в результате реакции изменения другого минерала. Заключение о его природе позволяет сделать электронно-микроскопический снимок (рис. 1), на котором чешуйки ε -MnO₂ образуют три системы прямолинейных рядов с углами между ними около 120°. Подобные ряды чешуек, по-видимому, образуются в результате замещения по плоскости (001) минерала гексагональной (тригональной) сингонии. Таким минералом может быть марганецсодержащий карбонат. Скол, параллельный плоскости (001), вероятно, и обусловил появление своеобразного микроагрегата монокристалльного типа ε -MnO₂ (рис. 1).

От частиц природной фазы ε -MnO₂ были получены электронограммы (одна из них представлена на врезке рис. 1), отображающие различные плоскости ее обратной решетки [7]. Расчет этих электронограмм позволил однозначно определить параметры гексагональной ячейки ($a_0 = 2,85$; $c_0 \approx 4,48$ Å), которые весьма близки к таковым синтетической ε -MnO₂.

Значения параметров согласуются с представлением, по которому a_0 примерно равно ребру основания Mn⁴⁺-октаэдра, а c_0 отвечает высоте двух октаэдров, т. е. толщине двух слоев гексагональной плотнейшей упаковки анионов кислорода. Двухслойные гексагональные минералы марганца — фэйткнехтит β -MnOОН и пирохроит Mn(OH)₂ — характеризуются значительно большими значениями параметров a_0 и c_0 , равными соответственно $a_0 = 3,17$; $c_0 = 4,62$ Å (ASTM, № 18804) и $a_0 = 3,315$; $c_0 = 4,72$ Å (ASTM, № 12696).

Для более строгого обоснования соответствия обнаруженной нами фазы искусственной ε -MnO₂ был проведен анализ интенсивностей рефлексов hkl электронограмм [7]. Экспериментально оцененные по ряду электронограмм значения интенсивностей рефлексов $I_n(hkl)$ сравнивались с теоретическими величинами $I_T(hkl)$, рассчитанными на основе структурной модели ε -MnO₂ [7]. Атомы этого окисла располагаются в структуре по закону A_{0,5c}B_{0,5c}A_{0,5c}B... , где А и В — положения анионов в плотнейшей гексагональной упаковке, буквы с — положения Mn⁴⁺ в ок-

таэдрах (на 0,5 их высоты), а стоящие перед буквами коэффициенты 0,5 характеризуют степень статистического заполнения октаэдров катионами марганца.

Вычисление $J_T(hkl)$ проводилось по формуле $J_T(hkl) = \Phi_T^2(hkl) d(hkl)$, где $\Phi_T(hkl)$ — структурный фактор, а $d(hkl)$ — межплоскостные расстояния отражений hkl (поправка на мозаичность). Сравнение значений $J_T(hkl)$ с $J_S(hkl)$ [7] показало достаточно хорошее их качественное соответствие. Это позволило обосновать структурную модель и говорить об идентичности обнаруженного марганцевого минерала из Ахтенского месторождения и синтетической фазы ϵ -MnO₂. Как и последняя, он относится к пространственной группе $D_{6h}^4 - R6_3/mmc$ (C6/mmc). Можно допустить, что некоторое увеличение значения параметра a_0 у природного ϵ -MnO₂ по сравнению с синтетическим связано с вхождением в его структуру небольших количеств более крупных ионов двухвалентного или трехвалентного марганца.

Природная фаза ϵ -MnO₂ в 1983 г. была признана комиссией по новым минералам Международной минералогической ассоциации новым минералом с названием «ахтенскит».

Новая находка ахтенскита и его разновидность Fe-ахтенскит установлены нами (с помощью аналитической электронной микроскопии) в коркоподобных железомарганцевых образованиях с горы Зарод в прибрежной зоне Сихотэ-Алиня, располагающихся на высокотитанистых базальтах океанического типа. Образец авторам был любезно предоставлен А. И. Ханчуком, который рассматривает гору Зарод как карбон-пермский гайот.

Установлено, что ахтенскит ϵ -MnO₂ и находящийся с ним в тонкой ассоциации Fe-ахтенскит и безжелезистый вернадит образуют тонкую (0,3 мм) корочку на поверхности коркоподобных Fe-Mn-образований, сложенных плохо окристаллизованным цинксодержащим бузеритом-1. Ахтенскит, так же как и Fe-ахтенскит, представлен в образцах (рис. 2, а, б) тонкочешуйчатыми поликристаллическими агрегатами. При этом агрегаты, состоящие из более крупных чешуек, лучше окристаллизованы по сравнению с более тонкочешуйчатыми агрегатами, как это следует из анализа электронограмм, полученных от них. Последние для данного ахтенскита обычно содержат по четыре кольцевых рефлекса (рис. 2, в) с $d=2,45$ (hkl 100), 2,15 (101), 1,65 (102), 1,42 Å (110). Эти межплоскостные расстояния, рассчитанные по электронограммам, однозначно отвечают характерной для ахтенскита [7] гексагональной элементарной ячейке с параметрами $a_0=2,83 \pm 0,03$; $c_0=4,47 \text{ Å} \pm 0,03$. Практически такими же параметрами элементарной ячейки характеризуется и Fe-ахтенскит.

Энергодисперсионные спектры, полученные от ахтенскита ϵ -MnO₂, содержат из катионной группы только пики марганца (рис. 2, з), в то время как на спектрах Fe-ахтенскита (рис. 2, д) присутствуют пики Mn и Fe (Fe/Mn=0,1—0,3). Формулу Fe-ахтенскита можно записать в виде: $(Mn_{1-x}^{4+}Fe_x)O_{2-x}(OH)_x$.

Следует отметить, что морфологически тонкочешуйчатые агрегаты ахтенскита с горы Зарод (рис. 2, а, б) практически идентичны таковым Fe-вернадита и Mn-фероксигита океанических гидрогенных Fe-Mn-конкреций [3] и корок. Оба эти минерала характеризуются псевдослоистой структурой, а фероксигит [5] является структурным аналогом ахтенскита [7]. Образование же вернадита [6, 9], так же как и ассоциация Fe-вернадита с фероксигитом [9], легко происходит в результате деятельности Fe- и Mn-окисляющих бактерий (Metallogenium и некоторых других). Важно отметить, что указанные бактерии являются сильными катализаторами, поэтому формирование указанных минералов идет очень быстро с образованием неупорядоченных структур.

Возникло предположение о биогенном происхождении ахтенскита с горы Зарод. Для проверки возможности биогенного получения ахтенскита ϵ -MnO₂ были проведены специальные лабораторные опыты с ис-

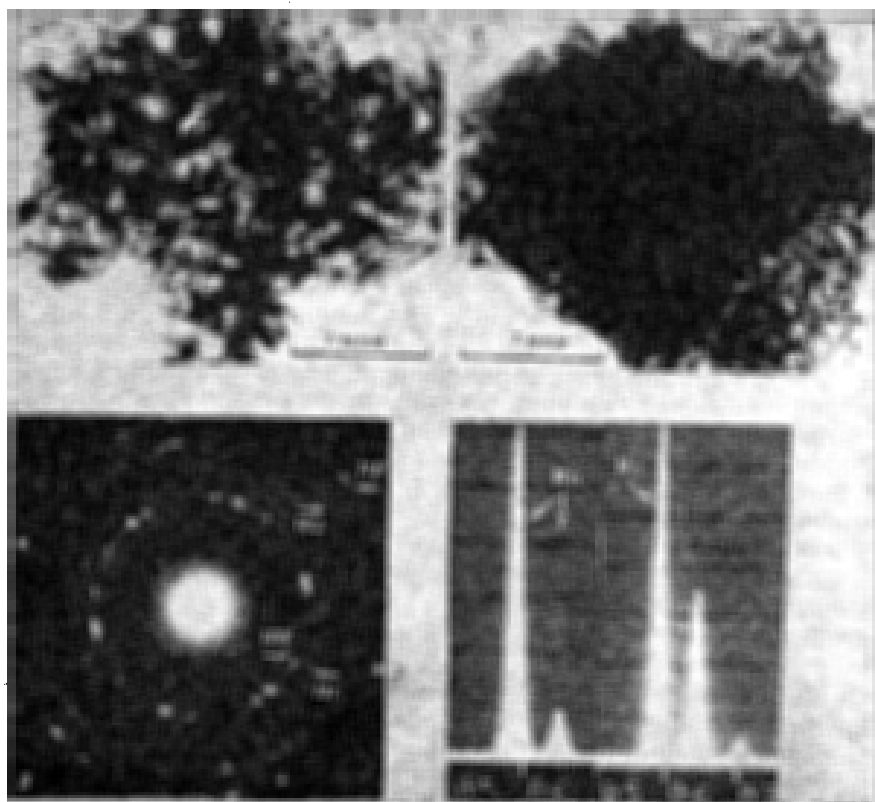


Рис. 2. *a, б* — электронно-микроскопические изображения тонкочешуйчатых агрегатов актенскита с горы Зарод; *в* — электронограмма от более крупночешуйчатого агрегата указанного минерала; *г, д* — энергодисперсионные спектры от актенскита (*г*) и его железистой разновидности (*д*)

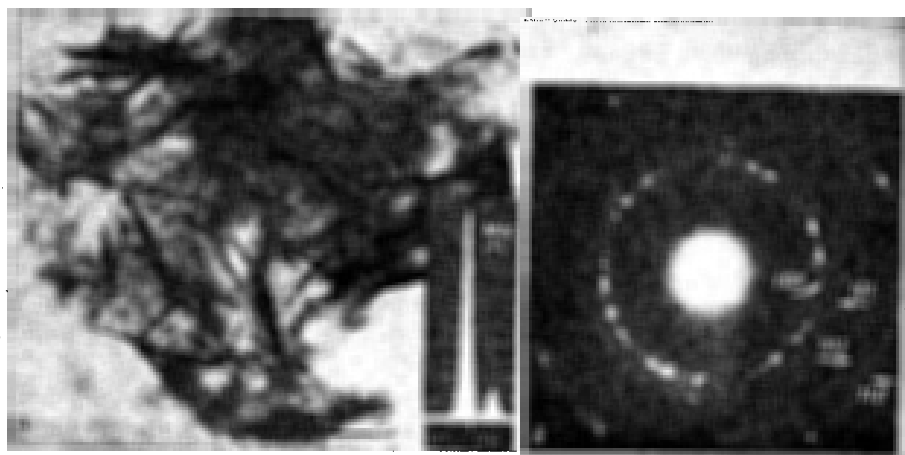


Рис. 3. *a* — электронно-микроскопическое изображение биогенного тонкочешуйчатого агрегата γ - MnO_2 ; на врезке — энергодисперсионный спектр от указанной фазы; *б* — электронограмма от одного из агрегатов биогенного актенскита

пользованием марганцеоксиляющего микроорганизма рода *Metallogenium*. Как известно, последний очень широко распространен в пресноводных и морских местообитаниях, месторождениях марганца, как современных, так и древних [1, 4, 12, 13]. Этому организму отводится большая роль в образовании современных железомарганцевых руд [4, 12]. В опытах по образованию γ - MnO_2 использовали бинарную культуру *Metallogenium* Д-405 с микроскопическим аспорогенным грибом *Mycelium*

sterilium. Для накопления окислов марганца Metallogenium культивировали в стерильной среде следующего состава: крахмал гидролизованый — 1 г, вода дистиллированная или морская, разбавленная дистиллированной в соотношении 1:1 — 1000 мл, суспензия карбоната марганца — 2 г ($\text{pH}=7,5$), MnCO_3 — искусственный аналог родохрозита готовили, сливая эквимольные растворы MnSO_4 и NaHCO_3 . Осадок тщательно отмывали несколькими порциями дистиллированной воды. Окисление карбоната марганца под воздействием Metallogenium в условиях устойчивости к химическому окислению растворенным кислородом начиналось на следующие сутки. Внесенный в среду двухвалентный марганец полностью окислялся бактериями за несколько дней. В контрольных вариантах в отсутствии бактерий в стерильных условиях окисление марганца и образование окислов не происходило даже при длительной экспозиции в течение нескольких месяцев.

Образцы образовавшихся окислов марганца изучались с помощью аналитической электронной микроскопии. Электронно-микроскопический эксперимент состоял в последовательном получении с одной и той же частицы ее изображения, энергодисперсионного спектра и электронограмм. Было установлено следующее. В электронно-микроскопических препаратах в полученных вышеуказанными способами образцах окислов были зафиксированы тонкочешуйчатые агрегаты $\epsilon\text{-MnO}_2$ (рис. 3, а), держащие в своем составе из катионной группы только марганец (врезка на рис. 3, а). От тонкочешуйчатых агрегатов $\epsilon\text{-MnO}_2$ получены электронограммы (рис. 3, б), состоящие из кольцевых рефлексов с $d=2,43$; 2,14; 1,64; 1,41 Å. По этим межплоскостным расстояниям определены параметры гексагональной элементарной ячейки: $a_0=2,81\pm 0,03$; $c_0=4,45\pm 0,03$ Å.

Условия биогенного получения $\epsilon\text{-MnO}_2$ указывают на его образование при очень быстром течении реакции окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} . Столь быстрое неорганическое (абиогенное) окисление марганца в природе с образованием неустойчивой фазы, какой является ахтенскит $\epsilon\text{-MnO}_2$, нельзя признать возможным. В то же время, как показывают опыты, вполне допустимо предположение о связи окисления марганца при образовании ахтенскита с деятельностью бактерий в отличие от того, как считалось ранее [7].

Заключение

Описан новый окисел марганца — ахтенскит $\epsilon\text{-MnO}_2$ (Ахтенское месторождение, Южный Урал), который является структурным аналогом ферроксигита $\delta'\text{-FeOON}$. Модель структуры основана на гексагональной плотнейшей упаковке атомов кислорода со статистическим распределением Mn^{4+} в половине октаэдрических положений. Параметры гексагональной элементарной ячейки равны: $a_0=2,85\pm 0,02$ Å, $c_0=4,48\pm 0,03$ Å.

Приведены данные детального изучения с помощью аналитической электронной микроскопии новой находки ахтенскита и его железистой разновидности с горы Зарод в прибрежной зоне Сихотэ-Алиня.

Описаны опыты по биогенному получению $\epsilon\text{-MnO}_2$, протекающие при быстром течении реакции окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} . Опыты позволили предположить связь между окислением марганца при образовании ахтенскита с деятельностью бактерий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балашова В. В., Дубинина Г. А. Микроорганизмы, окисляющие железо и марганец. Хемолизотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 1988. С. 101—122.
2. Кондрашов Ю. Д., Заславский А. И. Структура модификаций двуокиси марганца // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1951. Т. 15. № 2. С. 179—186.
3. Успенская Т. Ю., Горшков А. И., Сивцова Л. В. Строение и минеральный состав океанических конкреций // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1988. № 4. С. 88—97.
4. Перфильев Б. В., Габе Д. Р. Роль микроорганизмов в образовании железомарганцевых озерных руд. М.: Наука, 1964. С. 6—53.
5. Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Горшков А. И. и др. Ферроксигит — новая модификация FeOON // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1976. № 5. С. 5—24.

6. Чухров Ф. В., Гориков А. И., Рудницкая Е. С. и др. О вернадите//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 6. С. 5—19.
7. Чухров Ф. В., Гориков А. И., Сивцов А. В. и др. Природный аналог синтетической ϵ - MnO_2 //Изв. АН СССР. Сер. геол. 1982. № 1. С. 56—65.
8. Чухров Ф. В., Дриц В. А., Гориков А. И. и др. Структурные модели вернадита//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 12. С. 3—15.
9. Чухров Ф. В., Гориков А. И., Сивцов А. В., Дубинина Г. А. Биогенное образование вернадит-ферроксицитовых ассоциаций//Тез. XIII Всесоюз. школы по морской геологии. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1988. Т. 4. С. 197—198.
10. Chukhrov F. V., Gorshkov A. I., Stolsov A. V., Dickov Ju. P., Beresovskaja V. V. The natural occurrence of ϵ - MnO_2 //Chem. Erde. 1982. № 41. P. 237—239.
11. De Wolf P. M., Wisser J. W., Giovanoli R., Brüttsch R. Über ϵ -Mangandioxid//Chimia. 1978. V. 32. № 7. P. 257—259.
12. Dubinina G. A. The role of microorganisms in the formation of the recent iron-manganese lakustrine ores//Geol. a. Geochem of manganese. V. III. Budapest: Publ. House Hungar. Acad. Sci., 1981. P. 305—326.
13. Muir M. D. Microenvironments of some modern and fossil iron- and manganese-oxidizing bacteria//Environ. Biogeochem. a. Geomicrobiol./Ed. N. E. Krumbein. Ann. Arbor Sci. 1978. V. 3. P. 937—946.

ИГЕМ АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
17.VI.1988