

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК 549:54.055

DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-4-36-44



## ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ШЛАКОВ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОМАНГАНОФОСФОРА ИЗ СТАРОУТКИНСКОГО ЗАВОДА

Ерохин Ю.В., Пономарев В.С., Захаров А.В., Леонова Л.В.

Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**Аннотация. Постановка задачи (актуальность работы).** Уральский регион уже более 300 лет является металлургическим центром России, и за столь продолжительный временной период здесь накопилось большое количество техногенных отходов (шлаков). Изучение вещественного состава шлаков является актуальной задачей, так как прежде чем их утилизировать, надо оценить их минеральный состав. Многие шлаки представляют собой потенциальную руду, которую можно дополнительно переработать, некоторые из них являются техногенными огнеупорами и т.д. **Цель работы.** Изучение вещественного (минерального) состава шлаков Староуткинского металлургического завода, полученных при производстве ферроманганофосфора. **Используемые методы.** Химический состав породообразующих и рудных минералов установлен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). Для анализа использовались полированные петрографические шлифы, вырезанные из кусочков шлака. **Новизна.** Изучение вещественного состава шлаков проводилось с точки зрения классической минералогии и с использованием современной обязательной номенклатуры Международной минералогической ассоциации. **Результат.** Впервые изучена минералогия шлаков ферроманганофосфорного производства Староуткинского металлургического завода. Установлено, что они сложены глаукохроит-ларнитовым агрегатом со значительным содержанием акерманита, стекла и постоянным присутствием ранкинита, алабандина и фосфида димарганца ( $Mn_2P$ ). Данные шлаки являются отходами ферроманганофосфорного производства, а температура их образования оценивается в узких пределах – 1420–1410°C. **Практическая значимость.** Изученные нами шлаки можно пускать в дополнительную переработку. При детальной сепарации весь шлак можно полностью переработать. Выделенные глаукохроит, алабандин и фосфид димарганца являются дополнительным источником получения марганца, а остальные минералы (акерманит, ларнит и ранкинит) и стекло могут быть использованы как вяжущие вещества в цементном производстве.

**Ключевые слова:** акерманит, глаукохроит, ларнит, алабандин, минералогия, шлаки, Староуткинский металлургический завод.

© Ерохин Ю.В., Пономарев В.С., Захаров А.В., Леонова Л.В., 2021

### Для цитирования

Вещественный состав шлаков производства ферроманганофосфора из Староуткинского завода / Ерохин Ю.В., Пономарев В.С., Захаров А.В., Леонова Л.В. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т.19. №4. С. 36–44. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-4-36-44>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

## MATERIAL COMPOSITION OF SLAGS FORMED WHEN PRODUCING FERROMANGANOPHOSPHORUS AT THE STAROUTKINSKY PLANT

Erokhin Yu.V., Ponomarev V.S., Zakharov A.V., Leonova L.V.

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, RAS Ural Branch, Yekaterinburg, Russia

**Abstract. Problem Statement (Relevance).** The Ural region has been a metallurgical center of Russia for over 300 years, resulting in accumulating a large volume of man-made waste (slag) for such a long period. The study of the material composition of slag is a currently important task, since before disposing of slags, their mineral composition should be assessed. Many slags are potential ores that can be further processed; some of them are technology-related refractories, etc. **Objectives.** The research is aimed at studying the material (mineral) composition of slags of the Staroutkinsky Metallurgical Plant formed when producing ferromanganophosphorus. **Methods Applied.** A chemical composition of rock-forming and ore minerals is established using a JSM-6390LV Scanning Electron Microscope by Jeol with INCA Energy 450 X-Max 80, an energy-dispersive attachment, by Oxford Instruments (the Institute of Geology and Geochemistry, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg). To carry out the analysis, the authors used polished petrographic thin sections cut from pieces of slag. **Originality.** A material composition of the slags was studied from a point of view of classical mineralogy, using the modern mandatory nomenclature of the International Mineralogical Association. **Findings.** For the first time, the authors studied mineralogy of slags at the Staroutkinsky Metallurgical Plant formed when producing ferromanganophosphorus. It has been found that they are composed of a glaucocroite-larnite aggregate with a significant content of akermanite, glass and the constant presence of rankinite, alabandite, and dimanganese phosphide ( $Mn_2P$ ). These slags are wastes of ferromanganophosphorus production, and their formation temperature is within the narrow limits of 1420 to 1410°C. **Practical Relevance.** The slags under our study can be recycled. All slag can be completely processed by detailed separation. The separated glaucocroite, alabandite and dimanganese phosphide are an additional source of producing manganese, and the rest of the minerals (akermanite, larnite, and rankinite) and glass can be used as binders in cement production.

**Keywords:** akermanite, glaucocroite, larnite, alabandite, mineralogy, slags, the Staroutkinsky Metallurgical Plant.

### For citation

Erokhin Yu.V., Ponomarev V.S., Zakharov A.V., Leonova L.V. Material Composition of Slags Formed when Producing Ferromanganophosphorus at the Staroutkinsky Plant. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2021, vol. 19, no. 4, pp. 36–44. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-4-36-44>

### Введение

Староуткинский металлургический завод является одним из старейших предприятий Среднего Урала. Он построен Акинфием Демидовым на р. Утка, притоке р. Чусовой, примерно в 80 км к северо-западу от г. Екатеринбурга. Завод начал функционировать с осени 1729 г. и сначала занимался переделом чугуна из Верхнетагильского завода, который доставлялся гужевым транспортом. С середины 1730-х гг. завод стал не только передельным, но и чугуноплавильным. После смерти А.Н. Демидова в 1745 г. предприятие несколько раз переходило от одного из его наследников к другому. В итоге в 1758 г. во владение заводом вступил Г.А. Демидов, основавший рядом Бисертский завод, который специализировался на переделе чугуна Староуткинского завода. С 1761 г. предприятие находилось в совместном управлении наследников Г.А. Демидова, с

весны 1765 г. завод стал собственностью П.Г. Демидова. В 1767 г. он продал завод брату А.Г. Демидову, которому удалось стабилизировать положение предприятия. Далее завод почти сто лет хорошо работал и находился в управлении клана Демидовых. В 1846 г. предприятие оказалось в сложном финансовом положении и в 1847 г. было отобрано у Демидовых и передано государству [1, 2].

В 1848 г. завод перешел к товариществу Суксунских горных заводов, но уже в 1863 г. предприятие снова вернулось в государственную казну, так как товарищество не смогло приспособиться к новым условиям при отмене крепостного права. В 1870–1880-х гг. ситуация стала меняться в лучшую сторону, в 1871 г. кричное производство заменено пудлинговым. Тогда же начинается ремонт и перестройка старых производственных помещений и сооружение новых. С 1886 г. владельцем завода стал А.П. Демидов, но

уже в 1889 г. на предприятии учреждено конкурсное управление, продавшее завод в 1891 г. С.А. Строганову. Промышленный кризис на рубеже XIX–XX вв. привел к падению объема производства. В годы Первой мировой войны предприятие более-менее работало, но весной 1918 г. завод был национализирован, а в годы Гражданской войны – разрушен. С 1922 по 1942 гг. предприятие работало временами и с долгими простоями. Как ни странно, но полноценному восстановлению завода послужила Великая Отечественная война 1941–1945 гг. С 1942 по 1993 гг. предприятие активно работало и даже освоило с 1958 г. выпуск высокодефицитных феррофосфора и ферроманганфосфора [1, 2].

К сожалению, в рыночных условиях современной России завод сократился до мелкого предприятия, выпускающего техническую дробь. От былого величия сохранился только остов старинного красивого здания. Удивительно, но за почти 300-летнюю историю завода никакого детального изучения вещественного состава шлаков Староуткинского завода не проводилось.

#### Отбор образцов шлака и методы исследования

Шлаки Староуткинского завода являются основным техногенным мусором в окрестностях самого предприятия. На территории населенного пункта шлакоотвал отсутствует, так как с 1946 г. все отходы металлургического производства шли на изготовление минеральной ваты. При осмотре шлаков нам встретились красивые зеленые образцы, тонко-мелкозернистые, с содержанием пор до 15–20%. Отбор проб осуществлен на территории бывшего завода (привязка с GPS-навигатора – N 57°23'04.8", E 059°32'11.1"). Эти шлаки и были нами изучены на предмет минерального состава.

Химический состав породообразующих и рудных минералов определен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, аналитик Л.В. Леонова). Для анализа использовались полированные петрографические шлифы, вырезанные из кусочков шлаков.

#### Полученные результаты и их обсуждение

В результате исследований оказалось, что отобранные нами зеленые шлаки сложены глаукохро-

ит-ларнитовым агрегатом со значительным содержанием акерманита, стекла и постоянным присутствием ранкинита, алабандина и фосфида марганца ( $Mn_2P$ ). Химический состав шлака следующий, мас. %:  $SO_3$  – 0,18;  $P_2O_5$  – 0,61;  $SiO_2$  – 34,85;  $TiO_2$  – 0,12;  $V_2O_5$  – 0,02;  $Al_2O_3$  – 3,12;  $FeO$  – 0,36;  $MnO$  – 30,73;  $MgO$  – 1,53;  $SrO$  – 0,04;  $CaO$  – 27,55;  $Na_2O$  – 0,26;  $K_2O$  – 0,46 (получен методом сканирования с поверхности всего полированного шлифа).

**Акерманит** ( $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ ) является одним из главных породообразующих минералов шлака, он образует крупные короткопризматические кристаллы, размером до 1–2 мм в длину. Его содержание достигает 30 об. % породы (рис. 1, 2). Кристаллы насыщены эмульсионными (распадными) включениями алабандина и часто содержат в центральной части фрагменты окружающего шлака. Индивиды имеют небольшую химическую зональность и по данным кристаллохимического пересчета относятся к марганцовистому акерманиту (табл. 1). В качестве примесей отмечаются щелочи (суммарно в пределах 1 мас. %). Минерал предельно марганцовистый и краевые зоны индивидов можно было бы даже считать Mn-аналогом акерманита, если бы не вакансии в позиции кальция, которая с большой долей вероятности компенсируется марганцем, а не магнием или алюминием. Интересно, что марганцовистый член группы мелилита уже давно синтезирован [3], а относительно недавно получили и железистый акерманит [4].

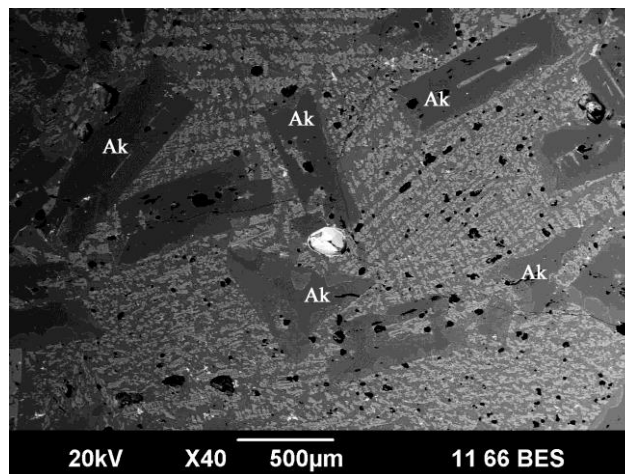


Рис. 1. Общий вид шлака Староуткинского завода с крупными кристаллами акерманита (Ak). BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV

Fig. 1. General view of slag from the Staroutkinsky Plant, containing coarse crystals of akermanite (Ak). BSE image, JSM-6390LV SEM

Таблица 1. Химический состав акерманита из шлака Староуткинского завода, мас. %  
Table 1. Chemical composition of akermanite from slags from the Staroutkinsky Plant, wt. %

№	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
1	40,94	5,19	9,70	6,32	36,84	0,72	0,29	100
2ц	41,03	5,32	9,09	6,49	36,96	0,84	0,27	100
2пр	41,06	5,28	9,93	5,98	36,63	0,73	0,39	100
2кр	40,76	5,35	10,75	5,54	36,40	0,87	0,33	100
3	40,83	5,19	10,81	5,51	36,55	0,76	0,35	100
4	41,16	5,33	10,35	5,48	36,53	0,77	0,38	100
Кристаллохимическая формула в расчете на 5 формульных единиц								
1	(Ca <sub>1.86</sub> Na <sub>0.07</sub> Mn <sub>0.05</sub> K <sub>0.02</sub> ) <sub>2.00</sub> (Mg <sub>0.44</sub> Mn <sub>0.34</sub> Al <sub>0.22</sub> ) <sub>1.00</sub> [(Si <sub>1.93</sub> Al <sub>0.07</sub> ) <sub>2.00</sub> O <sub>7</sub> ]							
2ц	(Ca <sub>1.86</sub> Na <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.04</sub> K <sub>0.02</sub> ) <sub>2.00</sub> (Mg <sub>0.46</sub> Mn <sub>0.32</sub> Al <sub>0.22</sub> ) <sub>1.00</sub> [(Si <sub>1.93</sub> Al <sub>0.07</sub> ) <sub>2.00</sub> O <sub>7</sub> ]							
2пр	(Ca <sub>1.86</sub> Na <sub>0.07</sub> Mn <sub>0.05</sub> K <sub>0.02</sub> ) <sub>2.00</sub> (Mg <sub>0.42</sub> Mn <sub>0.35</sub> Al <sub>0.23</sub> ) <sub>1.00</sub> [(Si <sub>1.94</sub> Al <sub>0.06</sub> ) <sub>2.00</sub> O <sub>7</sub> ]							
2кр	(Ca <sub>1.85</sub> Na <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.05</sub> K <sub>0.02</sub> ) <sub>2.00</sub> (Mg <sub>0.39</sub> Mn <sub>0.38</sub> Al <sub>0.23</sub> ) <sub>1.00</sub> [(Si <sub>1.93</sub> Al <sub>0.07</sub> ) <sub>2.00</sub> O <sub>7</sub> ]							
3	(Ca <sub>1.86</sub> Na <sub>0.07</sub> Mn <sub>0.05</sub> K <sub>0.02</sub> ) <sub>2.00</sub> (Mg <sub>0.39</sub> Mn <sub>0.38</sub> Al <sub>0.23</sub> ) <sub>1.00</sub> [(Si <sub>1.94</sub> Al <sub>0.06</sub> ) <sub>2.00</sub> O <sub>7</sub> ]							
4	(Ca <sub>1.86</sub> Na <sub>0.07</sub> Mn <sub>0.05</sub> K <sub>0.02</sub> ) <sub>2.00</sub> (Mg <sub>0.39</sub> Mn <sub>0.37</sub> Al <sub>0.24</sub> ) <sub>1.00</sub> [(Si <sub>1.95</sub> Al <sub>0.05</sub> ) <sub>2.00</sub> O <sub>7</sub> ]							

Примечание. Здесь и далее «ц» – центр зерна, «пр» – промежуточная зона, «кр» – край зерна.

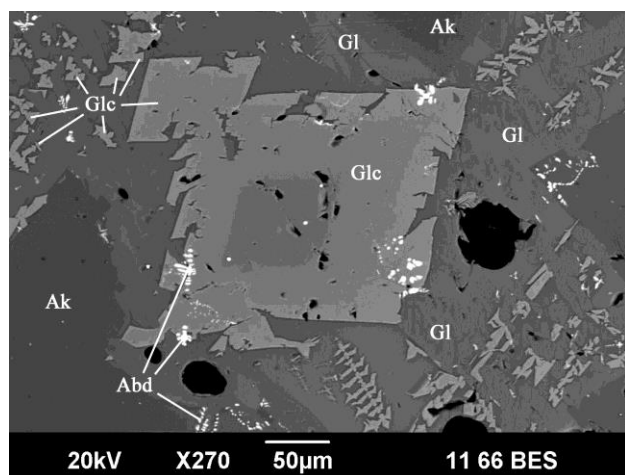


Рис. 2. Глаукохроит (Glc), алабандин (Abd), акерманит (Ak) и стекло (Gl) в матрице шлака. BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV

Fig. 2. Glaucocroite (Glc), alabandite (Abd), akermanite (Ak) and glass (Gl) in the slag matrix. BSE image, JSM-6390LV SEM

В природных условиях марганцовистый акерманит пока не установлен, а обычный акерманит обнаружен в известковистых скарнах [5], метеоритах (углистых хондритах) [6] и пирометаморфических комплексах [7], является распространенным минералом доменных шлаков различного производства [8, 9 и др.].

**Глаукохроит** (CaMn[SiO<sub>4</sub>]) также является одним из главных породообразующих минералов шлака, он собственно и придает окраску породе, так как характеризуется зеленым цветом. Его содержание варьирует в пределах 30–35 об.% поро-

ды (см. рис. 2, 3). Он образует две генерации кристаллов: крупные ромбовидные индивиды размером до 300 мкм и многочисленные мелкие (до 50 мкм) скелетные кристаллы, рассеянные по всей матрице шлака. Минерал имеет устойчивый химический состав и вполне уверенно определяется как глаукохроит (табл. 2). Из примесей устанавливается только MgO (до 7,7 мас.%). Крупные кристаллы первой генерации имеют химическую зональность. В центральной части они сложены глаукохроитом с высоким содержанием минала монтчеллита (до 34%), в промежуточной и краевой зоне количество примеси монтчеллита последовательно снижается (до 17 и 14%). При этом к краям крупных кристаллов отмечается небольшой дефицит в позиции кальция, который, по всей видимости, компенсируется избытком марганца, то есть в минерале появляется минал тефроита (до 7%). Интересно, что в скелетных кристаллах глаукохроита второй генерации дефицит в позиции кальция еще больше нарастает до 0,20–0,24 ф. ед., то есть до 20–24% минала тефроита. Подобные замещения кальция марганцем в структуре глаукохроита уже описывались на природных объектах [10].

В целом в природе глаукохроит встречается достаточно редко и исключительно в метаморфизованных марганцевых рудах [10], высокотемпературных известковистых скарнах [11] и стратиформных цинковых месторождениях [12]. При этом он является важным минералом марганцевых и ферромарганцевых шлаков различного производства [13, 14 и др.].

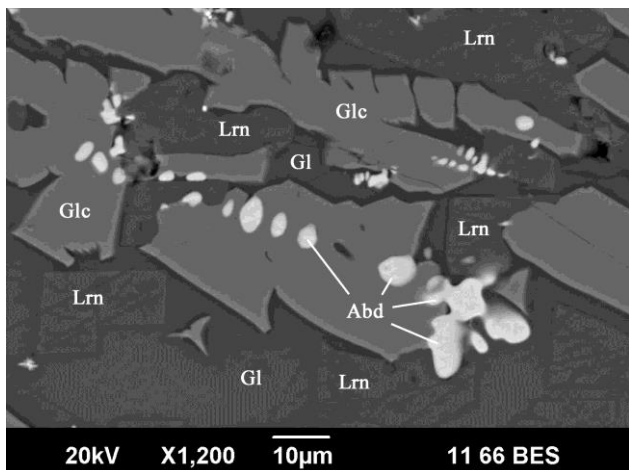


Рис. 3. Агрегат глаукохроита (Glc), ларнита (Lrn) и алабандина (Abd) в стекле (Gl) в матрице шлака. BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV  
 Fig. 3. Aggregate of glaucochroite (Glc), larnite (Lrn) and alabandite (Abd) in glass (Gl) in the slag matrix. BSE image, JSM-6390LV SEM

Таблица 2. Химический состав глаукохроита из шлака Староуткинского завода, мас. %  
 Table 2. Chemical composition of glaucochroite from slags from the Staroutkinsky Plant, wt. %

№	SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	CaO	Сумма
1ц	34,05	26,92	7,67	31,36	100
1пр	33,07	33,93	3,70	29,30	100
1кр	32,87	35,92	3,05	28,16	100
3	32,30	40,92	2,88	23,90	100
4	32,28	40,96	2,75	24,01	100
5	32,34	42,56	2,54	22,56	100
Кристаллохимическая формула в расчете на 3 формульные единицы					
1ц	Ca <sub>0,99</sub> (Mn <sub>0,67</sub> Mg <sub>0,34</sub> ) <sub>1,01</sub> [Si <sub>1,00</sub> O <sub>4</sub> ]				
1пр	(Ca <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,04</sub> ) <sub>0,99</sub> (Mn <sub>0,83</sub> Mg <sub>0,17</sub> ) <sub>1,00</sub> [Si <sub>1,01</sub> O <sub>4</sub> ]				
1кр	(Ca <sub>0,92</sub> Mn <sub>0,07</sub> ) <sub>0,99</sub> (Mn <sub>0,86</sub> Mg <sub>0,14</sub> ) <sub>1,00</sub> [Si <sub>1,01</sub> O <sub>4</sub> ]				
3	(Ca <sub>0,80</sub> Mn <sub>0,20</sub> ) <sub>1,00</sub> (Mn <sub>0,87</sub> Mg <sub>0,13</sub> ) <sub>1,00</sub> [Si <sub>1,00</sub> O <sub>4</sub> ]				
4	(Ca <sub>0,80</sub> Mn <sub>0,20</sub> ) <sub>1,00</sub> (Mn <sub>0,87</sub> Mg <sub>0,13</sub> ) <sub>1,00</sub> [Si <sub>1,00</sub> O <sub>4</sub> ]				
5	(Ca <sub>0,75</sub> Mn <sub>0,24</sub> ) <sub>0,99</sub> (Mn <sub>0,88</sub> Mg <sub>0,12</sub> ) <sub>1,00</sub> [Si <sub>1,01</sub> O <sub>4</sub> ]				

**Ларнит** (Ca<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]) является второстепенным порообразующим минералом шлака и его содержание варьирует до 10–15 об. % породы (см. рис. 3). Он образует отдельные ромбовидные индивиды с размером отдельных кристаллов до 50–70 мкм, а также тонкозернистый агрегат из них. Минерал уверенно определяется как ларнит (табл. 3), из примесей содержит только MnO (до 5,11 мас. %), что соответствует 6,5% минала тефрита.

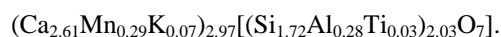
Таблица 3. Химический состав ларнита из шлака Староуткинского завода, мас. %  
 Table 3. Chemical composition of larnite from slags from the Staroutkinsky Plant, wt. %

№	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	Сумма
1	34,89	3,66	61,45	100
2	35,02	3,78	61,20	100
3	34,89	4,14	60,97	100
4	34,51	4,98	60,51	100
5	34,95	5,11	59,94	100
Кристаллохимическая формула в расчете на 3 формульные единицы				
1	(Ca <sub>1,90</sub> Mn <sub>0,09</sub> ) <sub>1,99</sub> [Si <sub>1,01</sub> O <sub>4</sub> ]			
2	(Ca <sub>1,90</sub> Mn <sub>0,09</sub> ) <sub>1,99</sub> [Si <sub>1,01</sub> O <sub>4</sub> ]			
3	(Ca <sub>1,89</sub> Mn <sub>0,10</sub> ) <sub>1,99</sub> [Si <sub>1,01</sub> O <sub>4</sub> ]			
4	(Ca <sub>1,88</sub> Mn <sub>0,12</sub> ) <sub>2,00</sub> [Si <sub>1,00</sub> O <sub>4</sub> ]			
5	(Ca <sub>1,86</sub> Mn <sub>0,13</sub> ) <sub>1,99</sub> [Si <sub>1,01</sub> O <sub>4</sub> ]			

В природных условиях ларнит является минералом высокотемпературного изменения известняков, установлен в некоторых мраморах [15] и в пирометаморфических формациях [16 и др.]. В техногенных условиях ларнит вполне обычный минерал производства цемента, известен как белит. Он устойчив в широком интервале температур 150–2100°C [17]. Ларнит встречается в шлаках разного производства [18 и др.], вплоть до ультраогнеупорных [19].

**Ранкинит** (Ca<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]) является редким минералом шлака и его содержание не превышает 5 об. % породы. Встречается исключительно в глаукохрит-ларнитовом агрегате, образуя редкие ксеноморфные выделения, до 20–25 мкм. Химический состав (в мас. %, среднее из 7-ми анализов): SiO<sub>2</sub> – 35,72; TiO<sub>2</sub> – 0,70; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4,94; MnO – 7,19; CaO – 50,37; K<sub>2</sub>O – 1,08, что соответствует ранкиниту.

Пересчет на кристаллохимическую формулу следующий:



В природе встречается как минерал высокотемпературного изменения известняков [20] и отмечается в пирометаморфических формациях [21]. В техногенных условиях ранкинит является промежуточным продуктом в производстве портландцементного клинкера [22], кроме того, является обычным минералом в различных доменных шлаках [23].

**Алабандин** (MnS) в шлаке Староуткинского завода образует каплевидные скопления в кристаллах акерманита и скелетные включения в ин-

дивидах глаукохроита, реже встречается в массе стекла (см. **рис. 3**), иногда заполняет в виде пленки стенки пустот. Каплевидные скопления в акерманите, по всей видимости, являются I генерацией алабандина и кристаллизуются первыми. Скелетные включения сульфида имеют вытянутую или крестообразную форму размером до 50 мкм, формируются позже и являются II генерацией. При этом размер отдельных округлых зерен сульфида не превышает 10 мкм. Химический состав (в мас.%, среднее из 32-х анализов): Mn – 61,59; S – 36,59; Ca – 0,90; Cu – 0,55. Химический состав хорошо пересчитывается на кристаллохимическую формулу алабандина:  $(Mn_{0,97}Ca_{0,02}Cu_{0,01})_{1,00}S_{1,00}$ , с небольшим присутствием минала ольдгамита (2%) и ковеллина (1%).

В природных условиях алабандин является типоморфным минералом метаморфизованных марганценовых осадков [24], иногда отмечается в хондритах (каменных метеоритах) [25] и гидротермальных месторождениях. В техногенных условиях сульфид марганца – характерный минерал для шлаков марганцевой металлургии [26].

**Стекло** в зеленых шлаках Староуткинского завода количественно сильно варьирует от 15 до 30 об.%. Оно располагается в интерстициях между кристаллами породообразующих минералов и постоянно содержит включения глаукохроита, ларнита, ранкинита и алабандина (см. **рис. 2, 3**). По данным анализов стекло отличается слабо варьирующим химическим составом (мас.%):  $SO_3$  – 0,92-1,09;  $P_2O_5$  – 0,024;  $SiO_2$  – 39,52-40,10;  $TiO_2$  – 1,42-1,53;  $Al_2O_3$  – 14,22-17,48;  $MnO$  – 16,20-19,22;  $MgO$  – 0,73-0,82;  $BaO$  – 1,77-2,13;  $CaO$  – 16,89-19,21;  $Na_2O$  – 0,99-1,39;  $K_2O$  – 1,67-2,46. Как видно из химического состава, стекловатая масса в сравнении с породообразующими минералами обогащена щелочами, барием, кремнеземом и глиноземом. По соотношению кремнезема и щелочей стекло на диаграмме TAS (total alkali-silica) попадает в поле щелочных пикритов (ультраосновных вулканитов).

**Фосфид марганца** ( $Mn_2P$ ) образует в шлаке мелкие шарики или округлые выделения размером до 20 мкм (**рис. 4**). Обычно отмечается в кристаллах акерманита и центральных частях индивидов глаукохроита. В режиме обратно-рассеянных электронов фосфид выглядит однородным, без зональности и каких-либо включений. Минерал имеет устойчивый химический состав (**табл. 4**) и по данным кристаллохимического пересчета определяется как железосодержащий фосфид димарганца –  $Mn_2P$ . Данное со-

единение в природе пока неизвестно, хотя в метеоритах уже установлен  $Fe_2P$  – гексагональный баррингерит [27] и ромбический аллабогданит [28]. Учитывая полный изоморфизм между железом и марганцем, можно надеется, что в ближайшее время природный аналог  $Mn_2P$  будет найден.

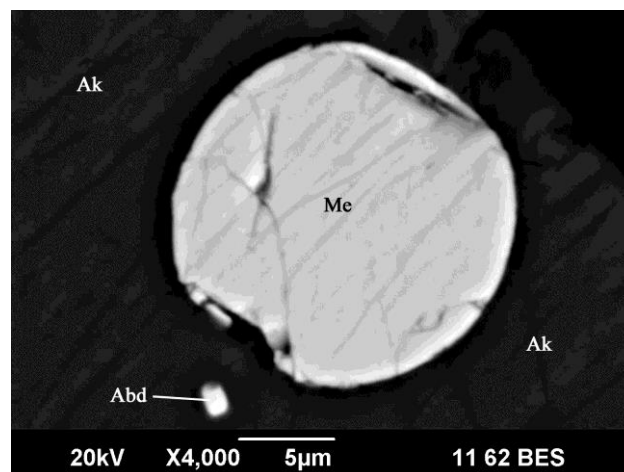


Рис. 4. Фосфид марганца (Me) и алабандин (Abd) в кристалле акерманита (Ak).

BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV

Fig. 4. Manganese phosphide (Me) and alabandite (Abd) in the crystal of akermanite (Ak).

BSE image, JSM-6390LV SEM

Таблица 4. Химический состав фосфида марганца из шлака Староуткинского завода, мас.%

Table 4. Chemical composition of manganese phosphide from slags from the Staroutkinsky Plant, wt.%

№ п/п	Si	Cr	V	Fe	Mn	Ca	P	Сумма
1	0,21	0,39	0,24	6,39	70,79	0,67	21,34	100
2	0,21	0,40	0,28	6,35	70,86	0,56	21,31	100
3	0,20	0,36	0,28	6,36	70,76	0,78	21,26	100
4	0,25	0,42	0,24	6,24	71,06	0,62	21,17	100
5	0,23	0,42	0,27	6,37	70,99	0,57	21,15	100
Кристаллохимическая формула в расчете на 3 формульные единицы								
1-5 ср.зн.	$(Mn_{1,82}Fe_{0,16}Ca_{0,02}Cr_{0,01})_{2,01}(P_{0,98}Si_{0,01})_{0,99}$							

Обнаруженный нами железосодержащий фосфид димарганца ( $Mn_2P$ ) позволяет говорить о том, что зеленые шлаки Староуткинского завода являются отходами производства ферромарганцевого фосфора. Температуру кристаллизации этих шлаков можно оценить по породообразующему минералу – акерманиту. По данным системы геленит-акерманит [29] образование шлака характеризует-

ся температурой в пределах 1420–1410°C. При этом если рассматривать систему CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [30], то видно, что установленный нами ранкинит кристаллизуется в пределах 1350–1450°C, что хорошо согласуется с данными по акерманиту.

В целом изученный шлак можно пускать в дополнительную переработку, так как по минеральному и химическому составу это хорошая руда для дополнительного получения марганца. При детальной сепарации весь шлак можно полностью переработать. Так, при выделении глаукохроита, алабандина и фосфида димарганца, которые пойдут в качестве руды для получения марганца, остальные минералы (акерманит, ларнит и ранкинит) и стекло могут быть использованы как вяжущие вещества в цементном производстве. К сожалению, все шлаки данного завода были переработаны для изготовления минеральной ваты.

### Заключение

Таким образом, впервые изучена минералогия марганцовистых зеленых шлаков Староуткинского металлургического завода. Установлено, что они сложены глаукохроит-ларнитовым агрегатом со значительным содержанием акерманита, стекла и постоянным присутствием ранкинита, алабандина и фосфида димарганца (Mn<sub>2</sub>P). Данные шлаки являются отходами ферроманганефосфорного производства, а температура их образования оценивается в узких пределах – 1420–1410°C.

### Список литературы

1. Запарий В.В. Уткинский (Староуткинский) чугуноплавильный и железоделательный завод // Бажовская энциклопедия. Екатеринбург: Сократ, 2007. С. 439–443.
2. Металлургические заводы Урала XVII–XX вв. Энциклопедия / под ред. В.В. Алексева. Екатеринбург: Академкнига, 2001. 536 с.
3. Kimata M. Synthetic Mn-Kilchoanite – a new development in polymorphism of melilite // *Mineralogical Magazine*. 1986. V. 50. Is. 3. P. 511–515.
4. Kusaka K., Ohmasa M., Hagiya K., Iishi K., Haga N. On variety of the Ca coordination in the incommensurate structure of synthetic iron-bearing âkermanite, Ca<sub>2</sub>(Mg<sub>0.55</sub>,Fe<sub>0.45</sub>)Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // *Mineralogical Journal*. 1998. V. 20. № 2. P. 47–58.
5. Магнезиальные скарны мервинитовой фации из ксенолитов в дунитах Довыренского расслоенного массива / Перцев Н.Н., Конников Э.Г., Кислов Е.В., Орсов Д.А., Некрасов А.Н. // *Петрология*. 2003. Т. 11. № 5. С. 512–523.
6. Иванова М.А. Са-, Al-включения в углистых хондритах – самые древние образования Солнечной системы // *Геохимия*. 2016. № 5. С. 409–426. doi:10.7868/S0016752516050034
7. Уникальные клинкеры и паралавы нового Нилгинского пирометаморфического комплекса в Центральной Монголии: минералого-геохимические особенности, условия формирования / Перетяжко И.С., Савина Е.А., Хромова Е.А., Карманов Н.С., Иванов А.В. // *Петрология*. 2018. Т. 26. № 2. С. 178–210. doi:10.7868/S086959031802005X
8. Ерохин Ю.В., Захаров А.В., Леонова Л.В. Изучение вещественного состава шлаков производства ванадиевого чугуна Алапаевского металлургического завода // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2020. Т. 18. № 2. С. 13–21. doi: 10.18503/1995-2732-2020-18-2-13-21
9. Минералогия доменных шлаков / Горбатова Е.А., Харченко С.А., Ожогина Е.Г., Якушина О.А. // *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2017. № 4. С. 24–28. doi:10.19110/2221-1381-2017-4-24-28
10. Kato A. Glaucochroite-tephroite intergrowth from the Kanoiri mine, Kanuma City, Tochigi Prefecture, Japan // *Bulletin National Science Museum*. 1991. V. 17. Is. 4. P. 119–128.
11. Перцев Н.Н., Лапутина И.П. Глаукохроит в скарнах на Анаките, Нижняя Тунгуска // *Доклады АН СССР*. 1974. Т. 216. № 6. С. 1379–1382.
12. Leavens P.B., Dunn P.J., Burt D.M. Glaucochroite (olivine, CaMnSiO<sub>4</sub>) from Franklin, New Jersey: its composition, occurrence, and formation // *American Mineralogist*. 1987. V. 72. P. 423–428.
13. Hӧbler H.-J., Zahn A. Crystallographic investigations of glaucochroite in an Fe-Mn slag // *Crystal Research and Technology*. 1988. V. 23. Is. 1. P. 107–109.
14. Baumgartner S.J., Groot D.R. The recovery of manganese products from ferromanganese slag // *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2014. V. 114. P. 331–340.
15. Mason B. Larnite, scawtite, and hydrogrossular from Tokatoka, New Zealand // *American Mineralogist*. 1957. V. 42. P. 379–392.
16. Sokol E.V., Kokh S.N., Vapnik Y., Thiery V., Korzhova S.A. Natural analogs of belite sulfoaluminate cement clinkers from Negev Desert, Israel // *American Mineralogist*. 2014. V. 99. № 7. P. 1471–1487.
17. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1979. 476 с.
18. Ерохин Ю.В., Захаров А.В., Леонова Л.В. Шлаки производства хромистого чугуна Алапаевского завода (состав и геоэкология) // *Известия вузов. Горный журнал*. 2020. № 5. С. 90–99.
19. Martinez-Frias J., Benito R., Wilson G., Delgado A., Boyd T., Marti K. Analysis and chemical composition of larnite-rich ultrarefractory materials // *Journal of Materials Processing Technology*. 2004. V. 147. P. 204–210.
20. Первая находка ранкинита в СССР / Королук В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Пальчик Н.А., Ревердатто В.В. // *Записки ВМО*. 1974. Ч. 103. Вып. 1. С. 136–139.

21. Пирометаморфические породы спуррит-мервинитовой фации как индикаторы зон разгрузки залежей углеводородов (на примере формации Хатрурим, Израиль) / Сокол Э.В., Новиков И.С., Затеева С.Н., Шарыгин В.В., Вапник Е. // Доклады АН. 2008. Т. 420. № 1. С. 104–110.
22. Kurdowski W., Szuba J. Hydration of wollastonite and rankinite in hydrothermal conditions // *Cemento*. 1987. V. 84. № 2. P. 107–116.
23. Kasina M., Kowalski P.R., Michalik M. Mineral carbonation of metallurgical slags // *Mineralogia*. 2015. V. 45. № 1–2. P. 27–45. doi:10.1515/mipo-2015-0002
24. Olivo G.R., Gibbs K. Paragenesis and mineral chemistry of alabandite (MnS) from the Ag-rich Santo Toribito epithermal deposit, Northern Peru // *Mineralogical Magazine*. 2003. V. 67. P. 95–102.
25. Skinner B.J., Luce F.D. Solid solution of the type (Ca,Mg,Mn,Fe)S and their use as geothermometers for the enstatite chondrites // *American Mineralogist*. 1971. V. 56. P. 1269–1296.
26. Piatak N.M., Seal II R.R. Mineralogy and environmental geochemistry of historical iron slag, Hopewell Furnace National Historic Site, Pennsylvania, USA // *Applied Geochemistry*. 2012. V. 27. P. 623–643.
27. Buseck P.R. Phosphide from meteorites: barringerite, a new iron-nickel mineral // *Science*. 1969. V. 165. P. 169–171.
28. Britvin S.N., Rudashevskii N.S., Krivovichev S.V., Burns P.C., Polekhovskiy Y.S. Allabogdanite, (Fe,Ni)<sub>2</sub>P, a new mineral from the Onello meteorite: the occurrence and crystal structure // *American Mineralogist*. 2002. V. 87. P. 1245–1249.
29. Mendybaev R.A., Richter F.M., Davis A.M. Reevaluation of the akermanite-gehlenite binary system // XXXVII Lunar and Planetary Science Conf. Abstr. № 2268. Woodlands (TX), 2006.
30. Mao H., Hillert M., Selleby M., Sundman B. Thermodynamic assessment of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. V. 89. № 1. P. 298–308.
4. Kusaka K., Ohmasa M., Hagiya K., Iishi K., Haga N. On variety of the Ca coordination in the incommensurate structure of synthetic iron-bearing åkermanite, Ca<sub>2</sub>(Mg<sub>0.55</sub>Fe<sub>0.45</sub>)Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Miner. Journ.* 20, 2, 47–58 (1998).
5. Pertsev N.N., Konnikov E.G., Kislov E.V., Orsoev D.A., Nekrasov A.N. Merwinite-facies magnesian skarns in xenoliths from dunite of the Dovyren layered intrusion. *Petrologiya* [Petrology], 2003, vol. 11, no. 5, pp. 512–523 (In Russ.)
6. Ivanova M.A. Ca-Al-rich inclusions in carbonaceous chondrites: the oldest Solar System objects. *Geochemistry*, vol. 54, no. 5, pp. 387–402 (2016). doi:10.1134/S0016702916050037
7. Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A., Karmanov N.S., Ivanov A.V. Unique clinkers and paralavas from a new Nilga combustion metamorphic complex in Central Mongolia: mineralogy, geochemistry and genesis. *Petrology*, vol. 26, no. 2, pp. 181–211 (2018). doi:10.1134/S0869591118020054
8. Erokhin Yu.V., Zakharov A.V., Leonova L.V. Material composition of vanadium slags at the Alapayevsk Metallurgical Plant. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2020, vol. 18, no. 2, pp. 13–21. doi:10.18503/1995-2732-2020-18-2-13-21
9. Gorbatova E.A., Kharchenko S.A., Ozhogina E.G., Yakushina O.A. Mineralogy of blast furnace slags. *Vestnik IG Komi NTS UrO RAN* [Vestnik of the Komi Institute of Geology, the Scientific Center of the Ural Branch of RAS]. 2017, no. 4, pp. 24–28. doi:10.19110/2221-1381-2017-4-24-28
10. Kato A. Glaucocroite-tephroite intergrowth from the Kanoiri mine, Kanuma City, Tochigi Prefecture, Japan. *Bull. Nat. Sci. Mus.* 17, 4, 119–128 (1991).
11. Pertsev N.N., Laputina I.P. Glaucocroite in skarns at Anakita, Lower Tunguska. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1974, vol. 216, no. 6, pp. 1379–1382. (In Russ.)
12. Leavens P.B., Dunn P.J., Burt D.M. Glaucocroite (olivine, CaMnSiO<sub>4</sub>) from Franklin, New Jersey: its composition, occurrence, and formation. *Amer. Miner.* 72, 423–428 (1987).
13. Höbner H.-J., Zahn A. Crystallographic investigations of glaucocroite in an Fe-Mn slag. *Cryst. Res. Tech.* 23, 1, 107–109 (1988).
14. Baumgartner S.J., Groot D.R. The recovery of manganese products from ferromanganese slag. *Jour. South. Afric. Inst. Min. Metall.* 114, 331–340 (2014).
15. Mason B. Larnite, scawtite, and hydrogrossular from Tokatoka, New Zealand. *Amer. Miner.* 42, 379–392 (1957).
16. Sokol E.V., Kokh S.N., Vapnik Y., Thiery V., Korzhova S.A. Natural analogs of belite sulfoaluminate cement clinkers from Negev Desert, Israel. *Amer. Miner.* 99, 7, 1471–1487 (2014).

### References

1. Zapariy V.V. *Utkinskiy (Staroutkinskiy) chugunoplavilnyi i zhelezodelatelnyi zavod* [The Utkinsky (Staroutkinskiy) iron-smelting and iron-making plant]. *Bazhovskaya entsiklopediya* [Bazhov's encyclopedia]. Yekaterinburg: Socrates, 2007, pp. 439–443. (In Russ.)
2. Alekseev V.V. (ed.) *Metallurgicheskie zavody Urala XVII–XX vv. Entsiklopediya*. [Metallurgical plants of the Urals in the 17<sup>th</sup>–20<sup>th</sup> centuries. Encyclopedia]. Yekaterinburg: Academic Book Publishing House, 2001, 536 p. (In Russ.)
3. Kimata M. Synthetic Mn-Kilchoanite – a new development in polymorphism of melilite. *Miner. Magaz.* 50, 3, 511–515 (1986).



17. Volzhensky A.V., Burov Yu.S., Kolokolnikov V.S. *Mineralnye v'yazhushchie veshchestva* [Mineral binders]. Moscow: Stroyizdat, 1979, 476 p. (In Russ.)
18. Erokhin Yu.V., Zakharov A.V., Leonova L.V. Slags from the production of chromium cast iron of the Alapaevsk plant (composition and geoecology). *Izvestiya vuzov. Gornyy zhurnal* [News of the Higher Institutions. Mining Journal], 2020, no. 5, pp. 90–99. (In Russ.)
19. Martinez-Frias J., Benito R., Wilson G., Delgado A., Boyd T., Marti K. Analysis and chemical composition of larnite-rich ultrarefractory materials. *Jour. Mater. Proces. Techn.* 147, 204–210 (2004).
20. Korolyuk V.N., Lavrentiev Yu.G., Palchik N.A., Reverdatto V.V. The first find of rankinite in the USSR. *Zapiski Vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva* [Transactions of the All-Union Mineralogical Society], 1974, vol. 103, no. 1, pp. 136–139. (In Russ.)
21. Sokol E.V., Novikov I.S., Zateeva S.N., Sharygin V.V., Vapnik E. Pyrometamorphic rocks of the spurrite-merwinite facies as indicators of hydrocarbon discharge zones (the Hatrurim Formation, Israel). *Doklady Earth Sci.* 240, 1, 608–614 (2008).
22. Kurdowski W., Szuba J. Hydration of wollastonite and rankinite in hydrothermal conditions. *Cemento.* 84, 2, 107–116 (1987).
23. Kasina M., Kowalski P.R., Michalik M. Mineral carbonation of metallurgical slags. *Mineralogia.* 45, 1–2, 27–45 (2015). doi:10.1515/mipo-2015-0002
24. Olivo G.R., Gibbs K. Paragenesis and mineral chemistry of alabandite (MnS) from the Ag-rich Santo Toribio epithermal deposit, Northern Peru. *Miner. Magaz.* 67, 95–102 (2003).
25. Skinner B.J., Luce F.D. Solid solution of the type (Ca,Mg,Mn,Fe)S and their use as geothermometers for the enstatite chondrites. *Amer. Miner.* 56, 1269–1296 (1971).
26. Piatak N.M., Seal II R.R. Mineralogy and environmental geochemistry of historical iron slag, Hopewell Furnace National Historic Site, Pennsylvania, USA. *Appl. Geochem.* 27, 623–643 (2012).
27. Buseck P.R. Phosphide from meteorites: barringerite, a new iron-nickel mineral. *Science.* 165, 169–171 (1969).
28. Britvin S.N., Rudashevskii N.S., Krivovichev S.V., Burns P.C., Polekhovskiy Y.S. Allabogdanite, (Fe,Ni)<sub>2</sub>P, a new mineral from the Onello meteorite: the occurrence and crystal structure. *Amer. Miner.* 87, 1245–1249 (2002).
29. Mendybaev R.A., Richter F.M., Davis A.M. Reevaluation of the akermanite-gehlenite binary system. The 37<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conf. Abstr., No. 2268. Woodlands (TX), 2006.
30. Mao H., Hillert M., Selleby M., Sundman B. Thermodynamic assessment of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system. *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 89, 1, 298–308 (2006).

Поступила 23.09.2021; принята к публикации 12.10.2021; опубликована 24.12.2021

Submitted 23/09/2021; revised 12/10/2021; published 24/12/2021

**Ерохин Юрий Викторович** – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия.  
Email: erokhin-yu@yandex.ru. ORCID 0000-0002-0577-5898

**Пономарев Владимир Сергеевич** – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия.  
Email: p123v@yandex.ru. ORCID 0000-0002-1651-1281

**Захаров Анатолий Владимирович** – научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия.  
Email: zakharov-zav@yandex.ru. ORCID 0000-0001-8790-7892

**Леонова Любовь Владимировна** – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия.  
Email: lvleonova@yandex.ru. ORCID 0000-0002-7713-8994

**Yury V. Erokhin** – PhD (Geology and Mineralogy), Lead Researcher, Institute of Geology and Geochemistry, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia. Email: erokhin-yu@yandex.ru. ORCID 0000-0002-0577-5898

**Vladimir S. Ponomarev** – PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Institute of Geology and Geochemistry, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia. Email: p123v@yandex.ru. ORCID 0000-0002-1651-1281

**Anatoly V. Zakharov** – Researcher, Institute of Geology and Geochemistry, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia. Email: zakharov-zav@yandex.ru. ORCID 0000-0001-8790-7892

**Lyubov V. Leonova** – PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Institute of Geology and Geochemistry, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia. Email: lvleonova@yandex.ru. ORCID 0000-0002-7713-8994