

---

# ГИПЕРГЕННЫЕ ОКИСЛЫ ЖЕЛЕЗА



ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR  
INSTITUTE OF GEOLOGY, OF ORE DEPOSITS, PETROGRAPHY,  
MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY

HYPERGENE  
IRON OXIDES  
IN GEOLOGICAL  
PROCESSES

PUBLISHING HOUSE «NAUKA»  
Moscow 1975



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,  
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

549.5:

ГИПЕРГЕННЫЕ  
ОКИСЛЫ ЖЕЛЕЗА  
В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССАХ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
Москва 1975



1281

Гипергенные окислы железа в геологических процессах. Коллектив авторов. "Наука", 1975, стр.207

Основной монографии являются экспериментальные исследования по получению окислов железа в условиях, при которых протекает их образование в зоне гипергенеза. Результаты этих исследований позволили уточнить представления о возникновении и превращениях гипергенных окислов железа. Синтез экспериментальных данных и геологических наблюдений послужил для выводов о миграции и фиксации железа в коре выветривания. Рассмотрены с новых позиций мобилизация железа, образование осадочных и термально-осадочных железных руд, красноцветных отложений. Дана оценка роли железобактерий в образовании железорудных концентраций.

Табл. 30, илл. 82, библи. 403 назв.

Ответственный редактор доктор геол.-минерал.наук, профессор  
Н.В. ПЕТРОВСКАЯ

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	9
Часть I	
ГЕНЕЗИС ГИПЕРГЕННЫХ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА	
Экспериментальные данные об условиях образования окислов железа . . . . .	11
<i>Ф.В.Чухров, Л.П.Ермилова, А.И.Горшков, А.П.Жухлистов, О.В.Сидоренко, Б.Б.Звягин, В.В.Беляцкий, Л.Л.Сапожникова, М.М.Хохлова</i>	
Общие данные о ферригидрите . . . . .	33
<i>Ф.В.Чухров, Л.П.Ермилова, Б.Б.Звягин, А.И.Горшков</i>	
Структура ферригидрита, ее формирование и трансформации . .	42
<i>Б.Б.Звягин, Ф.В.Чухров, А.И.Горшков</i>	
Образование и превращения лепидокрокита ( $\gamma$ -FeOOH) . . . . .	48
<i>Ф.В.Чухров, Б.Б.Звягин, Л.П.Ермилова, А.И.Горшков</i>	
Бэта-гидроокисел железа и акаганеит . . . . .	61
<i>Ф.В.Чухров, Л.П.Ермилова, А.И.Горшков, Ю.Ю.Бугельский</i>	
Дельта-гидроокислы железа . . . . .	70
<i>Ф.В.Чухров, Б.Б.Звягин, А.И.Горшков, Л.П.Ермилова</i>	
Часть II	
ОКИСЛЫ ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ	
Гипергенный магнетит и маггемит . . . . .	85
<i>Ф.В.Чухров, Л.П.Ермилова, А.И.Горшков, Б.Б.Звягин</i>	
Окислы железа – продукты молодых геологических процессов . .	91
<i>Ф.В.Чухров, Л.П.Ермилова, В.В.Балашова, В.С.Чуриков, А.И.Горшков, А.П.Жухлистов, О.В.Сидоренко, Б.Б.Звягин, В.А.Молева, О.Г.Унанова</i>	
Некоторые вопросы генезиса осадочных железных руд . . . . .	111
<i>Ф.В.Чухров</i>	



Происхождение гематита термально-осадочных месторождений . . . . .	122
<i>Ф.В.Чухров</i>	
Проблема образования железистого пигмента красноцветных пород . . . . .	126
<i>Ф.В.Чухров</i>	
Альфа-окислы железа в зоне гипергенеза . . . . .	134
<i>Ф.В.Чухров, Л.П.Ермилова, А.И.Горшков, Б.Б.Звягин, О.В.Сидоренко, А.П.Жулистов</i>	
Климатические факторы и образование окислов железа в зоне гипергенеза . . . . .	141
<i>Ф.В.Чухров</i>	
Заключение . . . . .	155
Литература . . . . .	189

# CONTENTS

Foreword . . . . .	9
Part I	
GENESIS OF HYPERGENE (SUPERGENE) IRON OXIDES	
<i>Experimental data on the conditions of iron oxides formation . . . . .</i>	11
<i>F.V.Chukhrov, L.P.Ermilova, A.I.Gorshkov, A.P.Zhukhlistov, O.V.Sidorenko, B.B.Zvyagin, V.V.Belyatski, L.P.Sapolnova, M.M.Khokhlova</i>	
General characteristics of ferrihydrite . . . . .	33
<i>F.V.Chukhrov, L.P.Ermilova, B.B.Zvyagin, A.I.Gorshkov</i>	
The crystal structure of ferrihydrite, its formation and transformations . .	42
<i>B.B.Zvyagin, F.V.Chukhrov, A.I.Gorshkov</i>	
Formation and transformation of lepidocrocite . . . . .	48
<i>F.V.Chukhrov, B.B.Zvyagin, L.P.Ermilova, A.I.Gorshkov</i>	
Beta-hydroxide of iron and akaganeite . . . . .	61
<i>F.V.Chukhrov, L.P.Ermilova, A.I.Gorshkov</i>	
Delta-hydroxides of iron . . . . .	70
<i>F.V.Chukhrov, B.B.Zvyagin, A.I.Gorshkov, L.P.Ermilova, Yu.Yu.Bugelski</i>	
Part II	
IRON OXIDES IN DIFFERENT GEOLOGICAL FORMATIONS	
Hypergene magnetite and maghemite . . . . .	85
<i>F.V.Chukhrov, L.P.Ermilova, A.I.Gorshkov, B.B.Zvyagin</i>	
Iron oxides—products of recent geological processes . . . . .	91
<i>F.V.Chukhrov, L.P.Ermilova, V.V.Balashova, V.S.Churikov, A.I.Gorshkov, A.P.Zhukhlistov, O.V.Sidorenko, B.B.Zvyagin, V.A.Moleva, O.G.Unanova</i>	
Some problems of genesis of sedimentary iron ores . . . . .	111
<i>F.V.Chukhrov</i>	
The origin of hematite in thermal—sedimentary iron ores . . . . .	122
<i>F.V.Chukhrov</i>	

Problem of the genesis of iron pigment in red beds . . . . .	126
<i>F.V.Chukhrov</i>	
Alpha-oxides of iron in the hypergenesis zone . . . . .	134
<i>F.V.Chukhrov, L.P.Emilova, A.I.Corshkov, B.B.Zvyagin,</i> <i>O.V.Sidorenko, A.P.Shukhlistov</i>	
Climate conditions in the formation of iron oxides in the hypergenesis zone . . . . .	141
<i>F.V.Chukhrov</i>	
Conclusions . . . . .	155
References . . . . .	189



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Железо — важнейший элемент современной техники. Его осадочные и первоначально-осадочные руды, а также выделения в коре выветривания, осадочных породах и почвах в значительной части представлены соединениями из группы окислов. Процессы концентрации железа, которые привели к созданию его наиболее крупных промышленных месторождений, протекали в зоне гипергенеза. Поэтому данные о возникновении и преобразовании гипергенных окислов железа представляют большой интерес. Однако особенности этих процессов выявлены еще совершенно недостаточно. Во многом это объясняется отсутствием целенаправленных экспериментов с точной диагностикой полученных фаз.

Работа, выполненная авторами, основана на данных по синтезу окислов железа в условиях, сопоставимых с природными. Результаты экспериментальных исследований в сочетании с геологическими данными позволили не только сделать выводы об условиях образования и преобразования отдельных природных окислов железа, но и выявить новые соединения, принадлежащие к этой группе и образующиеся в ходе природных процессов.

Важным достижением в понимании многих особенностей образования окислов железа следует считать расшифровку природы водной "аморфной" окиси железа, что привело к установлению широкого распространения в природе нового минерала — ферригидрита — протовещества гематита, который образуется в зоне гипергенеза. Бактериальная природа главной массы ферригидрита позволила по-новому подойти к оценке участия микроорганизмов в образовании осадочных и термально-осадочных железных руд, начиная с докембрия. Важнейшая особенность ферригидрита как минерала — его самопроизвольное превращение в гематит при обычных для зоны гипергенеза температурах — пролила свет на давно привлекающую внимание геологов проблему генезиса красноцветных отложений, имеющих в отложениях различного возраста, и уточнить их палеоклиматическое значение. Трансформация ферригидрита в гематит в элювии тропических областей позволила с новых позиций объяснить накопление гематита в верхних частях латеритных кор выветривания, в которых периодически создаются условия для жизнедеятельности окисляющих железо бактерий с образованием ферригидрита. Особенности генезиса и превращений ферригидрита послужили основой для разработки представлений о зависимости от климата образования окислов железа в коре выветривания и почвах.

Помимо уточнения условий возникновения гипергенного гематита с новых позиций рассмотрена проблема генезиса лепидокрокита как продукта абиогенных процессов в элювиальных продуктах выветривания и в почвах. Детальное изучение условий синтеза и свойств дельта-гидроокисла железа привело к обнаружению в природе его немагнитной модификации. Она является

характерной составной частью изученных авторами железо-марганцевых конкреций со дна морей и океанов.

Основываясь на экспериментально изученных условиях образования дельта-гидроокисла Fe, авторы рассматривают вопрос об источниках железа, содержащегося в том или ином количестве во всех океанических существенно марганцевых конкрециях.

Выводы авторов об условиях образования природных окислов железа, помимо экспериментальных и общетеоретических данных, подтверждаются изучением современных новообразований, содержащихся в отложениях холодных и горячих источников (включая минеральные), а также в морских осадках.

Значительное внимание в работе уделено роли топотактических реакций в образовании гематита, лепидокрокита и дельта-гидроокислов железа. Экспериментальным путем освещены также условия выделения из растворов бэта-гидроокисла железа или акаганеита. Генезис этого минерала рассмотрен с учетом новых данных о его находках в нашей стране.

Изложенные в книге результаты изучения условий образования гипергенных окислов железа и сделанные на их основе обобщения представляют интерес для минералогов, геохимиков, геологов, почвоведов и микробиологов.

## ГЕНЕЗИС ГИПЕРГЕННЫХ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ  
ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

В лабораторных условиях окислы железа могут быть синтезированы из соединений как  $Fe^{3+}$ , так и  $Fe^{2+}$ . Ряд исследователей для диагностики продуктов реакций использовали лишь рентгеновский метод, вследствие чего природа множества наиболее тонкодисперсных или плохо окристаллизованных веществ оказалась не выясненной. Для этой цели авторы применяли метод дифракции электронов, что позволило определить природу многих рентгеноаморфных осадков.

Серия опытов по синтезу окислов железа из растворов солей трехвалентного железа при комнатной температуре показала, что при их быстром сливании с растворами оснований ( $NH_4OH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ) получается ферригидрит ( $2,5 Fe_2O_3 \cdot 4,5 H_2O$ ); если к раствору соли  $Fe^{3+}$  раствор основания приливать очень небольшими порциями, то продуктом реакции является гётит. Для ферригидрита характерны дифракционные картины (электронограммы или порошковые рентгенограммы) с рефлексами: 2,50–2,54 (сн.), 2,21–2,24 (ср.сн.), 1,96–1,98 (ср.), 1,70–1,72 (ср.), 1,47 (сн.–ср.). При наиболее быстром течении реакций образования водной окиси железа (в щелочных растворах или при несколько повышенных температурах) осадок дает электронограммы с двумя наиболее сильными линиями ферригидрита: 2,54 и 1,47 Å. Для обозначения этого вещества авторами употребляется название протоферригидрит. С течением времени протоферригидрит переходит в собственно ферригидрит. В сильно кислых и сильно щелочных растворах, особенно при их нагревании, образование ферригидрита невозможно; из таких растворов водная окись железа выделяется в виде гётита.

В электронно-микроскопических препаратах выделения ферригидрита, полученного из растворов солей  $Fe^{3+}$ , имеют вид частиц неправильной формы и их скоплений (фиг. 1).

Главное значение опытов по получению водных окислов железа из растворов солей трехвалентного железа путем введения в них оснований состоит в том, что они указывают на образование ферригидрита при быстро протекающих реакциях; при более медленном течении реакций их продуктом является гётит – наиболее устойчивый водный окисел железа зоны гипергенеза. Однако опыты с солями  $Fe^{3+}$  не моделируют природных процессов, приводящих к вы-



делению из растворов ферригидроокислов. Их основная масса в зоне гипергенеза образуется при окислении  $Fe^{2+}$ . Для изучения этих процессов нами проведено большое количество экспериментов, результаты которых освещены в последующих разделах.

### Общие данные о получении окислов железа из соединений $Fe^{2+}$

Из соединений  $Fe^{2+}$  окислы железа в лабораторных условиях обычно получают при реакциях окисления, протекающих в водной среде. Течение этих реакций зависит от ряда факторов, которые охарактеризованы ниже.

**pH раствора.** В сильно кислых растворах окисление ионов  $Fe^{2+}$  кислородом воздуха почти не происходит. При pH 9 и температуре  $26,7^{\circ}$  для окисления 80% железа в 10%-ном растворе NaCl требуется 30 сек., а при pH 5 – более 43 час. (Bond, Bernard, 1952). При pH около 7 на одну единицу pH скорость окисления  $Fe^{2+}$  увеличивается в 100 раз; при pH 8 она в основном зависит от диффузии кислорода (Stumm, Lee, 1961).

**Температура.** Ускоряющее влияние температуры на ход реакций окисления  $Fe^{2+}$  может быть проиллюстрировано следующими данными: при  $32^{\circ}$  60%  $Fe^{2+}$  окисляется в течение 660 мин., а при  $80^{\circ}$  – в течение 12 мин. (Bond, Bernard, 1952). В области pH от 6 до 7,5 на каждые  $15^{\circ}$  скорость окисления возрастает приблизительно в 10 раз (Stumm, Lee, 1961).

**Соотношение количества  $Fe^{2+}$  и  $O_2$  в растворе.** Скорость окисления  $Fe^{2+}$  тем выше, чем больше его концентрация в растворе при одном и том же количестве кислорода. Установлена следующая зависимость между отношением  $Fe^{2+}/O_2$  и временем окисления 80%  $Fe^{2+}$  при  $26,7^{\circ}$  (Bond, Bernard, 1952):

$Fe^{2+}/O_2$	Время (мин.)
1,07	170
2,14	3,5
4,28	1,3

**Влияние анионов и других катионов.** М. Шер и Н. Дейвидсон (Cher, Davidson, 1955) обнаружили, что скорость окисления  $Fe^{2+}$  возрастает в растворах, содержащих фосфорную кислоту. Р. Хуффманн и Н. Дэйвидсон (Huffman, Davidson, 1956) указали, что скорость окисления  $Fe^{2+}$  в различных соединениях возрастает в ряду: перхлорат – сульфат – хлорид – фосфат. По Дж. Шенку и У. Уэберу (Schenk, Weber, 1968), ускоряющее действие ионов  $SiO_4^{1-}$  на окисление  $Fe^{2+}$  аналогично таковому ионов  $PO_4^{3-}$ . Ионы  $SO_4^{2-}$  в кислых водных растворах образуют с  $Fe^{2+}$  довольно прочные комплексы, в которых железо защищено от окисления. Возникновение таких комплексов возможно при содержании в растворе около 1 г/л или более

$\text{SO}_4^{2-}$  (Нем, 1972). Комплексы  $\text{Fe}^{2+}$  с  $\text{Cl}^-$  менее прочны, а комплексы  $\text{HCO}_3^-$  нестойки.

А.А.Краузе и И.Лезуховска (Krause, Lezuchowska, 1958) показали, что в присутствии растворенного кремнезема окисление  $\text{Fe}^{2+}$  ускоряется как в слабо кислых, так и в умеренно щелочных растворах (рН 5,1–10,6), что приводит к образованию рентгеноаморфной водной окиси железа. Позже А.Краузе и А.Борковска (Krause, Borowska, 1963<sup>1,2</sup>) установили, что окисление железа, содержащегося в  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , в слабо кислых и щелочных растворах (рН 4,8–11,4) еще более энергично ускоряется ионами  $\text{PO}_4^{3-}$ ; из растворов выделяется рентгеноаморфная водная окись железа<sup>4</sup>. В отсутствие кремнезема и  $\text{PO}_4^{3-}$  получен лепидокрокит. Указанными авторами сделан вывод, что аналогичное влияние на окисление  $\text{Fe}^{2+}$  оказывают арсенат-ионы; антимолат-ионы ускоряют окисление железа лишь в щелочных растворах, действие хромат-ионов более слабое, но оно несколько сильнее действия молибдат-ионов, а вольфрамат-ионы оказывают некоторое действие лишь в кислых растворах.

А.Краузе и другие (Krause et al., 1970) показали, что природа продуктов, получающихся из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{FeCO}_3$  в окислительной обстановке в щелочной среде, зависит от содержания других катионов в растворах, из которых получены эти соединения. В опытах указанных авторов из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{FeCO}_3$ , осажденных из растворов солей  $\text{Fe}^{2+}$  при отсутствии других катионов, в окислительной среде с рН выше 7 получены рентгенокристаллические лепидокрокит или гётит. Если исходные  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{FeCO}_3$  были осаждены в присутствии в растворе  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  или  $\text{Al}^{3+}$ , то осадок представлял рентгеноаморфную водную окись железа с тем или иным количеством других катионов. Выказано предположение, что названные катионы ускоряют окисление. В опытах Краузе и его соавторов образованию рентгеноаморфной водной окиси железа способствовали ионы  $\text{Pb}^{2+}$ . Отмечено также ускоряющее влияние на окисление железа в растворах ионов двухвалентной меди (Lamb, Elder, 1931).

М.К.Гастюш и ее соавторы (Gastuche et al., 1964) показали, что наличие в осадке водной окиси железа, полученной при рН от 4,5 до 10, следов алюминия приводит при старении осадка к образованию гематита и исключает образование гётита.

Ниже приводятся результаты опытов авторов настоящей работы по синтезу окислов железа с использованием в качестве исходных веществ различных соединений  $\text{Fe}^{2+}$ . Опыты в основном проводились при комнатной температуре.

### Опыты с суспензиями $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Синтез окислов железа из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  при различных условиях в окислительной среде имеет первостепенное значение, так как это вещество возникает из соединений  $\text{Fe}^{2+}$  в растворах со слабо кислой и щелочной реакцией и во многих случаях служит как бы промежуточным продуктом при образовании водных окислов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Таблица 1

Получение ферригидроокислов из суспензий чистой  $Fe(OH)_2$ 

Окислители	рН		Синтезированные минералы железа
	начальное	конечное	
Воздух в контакте с суспензией без ее перемешивания	5,8	-	Лепидокрокит
	6,5	-	Лепидокрокит + магнетит
	7,5		Магнетит
	8,5		То же
	9,5	-	"
	11	-	"
	12	-	"
Воздух в контакте с суспензией при ее усиленном перемешивании	6		Лепидокрокит
	6,5	-	То же
	7,5		Лепидокрокит + магнетит
	7	-	$\delta'$ - $FeOOH$ + лепидокрокит
	8	6,9	То же
	8,5	6,3	"
	9	6,75	"
	10	6,45	$\delta'$ - $FeOOH$
	11	8,9	Лепидокрокит + $\delta'$ - $FeOOH$
	12	9,4	$\delta'$ - $FeOOH$ + лепидокрокит
	Ток $O_2$ -0,2 мл/мин	6,8	5,7
Ток $O_2$ -3 мл/мин	6,8	5,7	То же
Ток $O_2$ -6 мл/мин	9,1	8,95	Магнетит
Ток $O_2$ -30 мл/мин	9,05	8,75	То же
Ток $O_2$ -60 мл/мин	5,8	4,8	Гётит
	7,5	8,2	Лепидокрокит
Ток $O_2$ -180 мл/мин	7,5	7,3	То же
	7,6	8,55	Лепидокрокит + $\delta'$ - $FeOOH$
	8,5	8,08	То же
Ток $O_2$ -500 мл/мин	5,8	4,35	Гётит
Ток $O_2$ -6 мл/мин и $CO_2$ -6 мл/мин	5,8	4,1	Лепидокрокит
Ток $O_2$ - 37,5 мл/мин и $CO_2$ - 2,5 мл/мин; $O_2:CO_2 = 15,1$	6,8	5,8	Гётит



Таблица 2

Получение окислов железа из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , осажденной аммиаком из  $\text{FeSO}_4$  в присутствии других соединений

Другие соединения в растворах, из которых осаждена $\text{Fe}(\text{OH})_2$	Окислители	рН		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
Алюмо-аммонийные квасцы $\text{Fe}:\text{Al} = 2:1$	Ток $\text{O}_2$ - 180 мл/мин	7,6	8,2	Ферригидрит
То же	То же	7,7	8,65	То же
Алюмо-аммонийные квасцы $\text{Fe}:\text{Al} = 5:1$	"	7,95	8,7	"
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; $\text{Fe}:\text{Pb} = 20:1$	"	10,1	10,05	$\delta'$ - $\text{FeOOH}$

Приготовление гидрооксида железа, которая использовалась в экспериментах, производилось путем добавления основания к раствору сульфата  $\text{Fe}^{2+}$ . Необходимые значения рН исходной суспензии устанавливались добавлением к ней серной кислоты или едкого натра.

В кислых растворах с рН 4,5-5,5  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  неустойчива. Значение рН, при которых она перестает существовать, зависит от природы содержащихся в растворе веществ.

Следствия из опытов (табл. 1). При наиболее медленном течении окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  кислородом воздуха по  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  образуются: при исходном рН ниже 6,5 - лепидокрокит и при рН выше 6,5 - магнетит. Усиление аэрации раствора вызывает образование в сильно щелочных растворах немагнитной модификации дельта-гидрооксида железа, которая обозначается нами как  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$ . Пропускание через суспензию кислорода или смеси кислорода и углекислоты показывает, что в отличие от гётита, лепидокрокит образуется при более медленном окислении. Щелочная реакция раствора и медленное течение окисления благоприятны для образования магнетита.

Важнейший вывод из опытов состоит в том, что образование лепидокрокита из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  происходит через стадию зеленых промежуточных продуктов; об этом же говорят данные других авторов. Ферригидрит в опытах с чистой  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ни в кислых, ни в щелочных растворах не получен. Понижение рН в конце опытов с  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  следует объяснить образованием серной кислоты при гидролизе избыточного сульфата железа, содержащегося в растворе; повышение рН вызвано избыточным  $\text{NH}_4\text{OH}$ , с помощью которого осаждался  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Следствия из опытов (табл. 2). Установлено, что за счет  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , содержащего примесь  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , при окислении  $\text{Fe}^{2+}$  об-

Таблица 3

Получение окислов железа из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  после добавления растворов солей Ca, Mg, Pb

Другие соединения в суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$	Окислители	pH		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
$\text{CaCl}_2$ ; Fe:Ca = 2:1	Ток $\text{O}_2$ - 180 мл/мин	7,5	8,20	Лепидокрокит
То же	То же	8,2	8,65	$\delta$ - $\text{FeOOH}$
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ; Fe:Ca = 2:1	Ток $\text{O}_2$ - 100 мл/мин	7,5	-	$\delta'$ - $\text{FeOOH}$ + лепидокрокит
$\text{CaCl}_2$ ; Fe:Ca = 20:1	Ток $\text{O}_2$ - 180 мл/мин	7,5	8,5	$\delta'$ - $\text{FeOOH}$ + лепидокрокит
		8,25	8,65	То же
		8,95	8,75	"
$\text{MgSO}_4$ ; Fe:Mg = 30:1		7,95	8,8	"
$\text{MgCl}_2$ ; Fe:Mg = 2:1		8,2	8	Лепидокрокит
$\text{MgSO}_4$ ; Fe:Mg = 10:1	Воздух при неограниченном доступе	5	5,8	"
$\text{MgSO}_4$ ; Fe:Mg = 10:1		7	7,5	$\delta'$ - $\text{FeOOH}$
То же		12,5	11,3	То же
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; Fe:Pb = 2:1	Ток $\text{O}_2$ - 180 мл/мин	7,5	6,35	Лепидокрокит
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; Fe:Pb = 20:1		7,5	8,7	$\delta'$ - $\text{FeOOH}$

1281

разуется ферригидрит, а не лепидокрокит и  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$ , которые получаются при отсутствии алюминия в осадке  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Из осадка, содержащего небольшое количество свинца, при pH около 10 получен  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  (как и при отсутствии свинца в растворе).

Следствия из опытов (табл. 3). Наличие в суспензии  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  с pH 7,5-9 растворимых соединений кальция, магния и свинца не влияет на природу синтезированных окислов железа.

#### Опыты с растворами $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$

Так как миграция  $\text{Fe}^{2+}$  в природе в основном осуществляется в виде бикарбоната, изучение образования окислов  $\text{Fe}^{3+}$  за счет этого соединения представляет весьма большой интерес (в наших опытах исходным веществом для получения растворов  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  служил свежесажженный  $\text{FeCO}_3$ ).



Следствия из опытов (табл. 4). Образование гётита и лепидокрокита в растворах  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  с равным значением pH при окислении железа определяется количественными соотношениями кислорода и закисного железа в растворе: а) при высоком содержании кислорода и низком содержании  $\text{Fe}^{2+}$  окисление идет медленно, образуется лепидокрокит; б) при низком содержании кислорода и при высоком содержании  $\text{Fe}^{2+}$  окисление идет быстро, образуется гётит. В наиболее концентрированных растворах и при использовании в качестве окислителя перекиси водорода нами, как и другими авторами (Albrecht, 1929, Schuylenborgh, 1965), получен гётит. Повышение pH и температуры раствора ускоряет окисление. Ферригидрит из растворов  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  в отсутствие катализаторов не получен даже при температуре  $70^\circ$ . Пониженные и особенно низкие концентрации  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , характерные для природных вод, способствуют выделению лепидокрокита при pH ниже 7; щелочная реакция растворов благоприятна для образования  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$ . Из щелочного концентрированного раствора  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , подвергавшегося периодическому взбалтыванию при исходных pH 8,5–9,5, получена смесь гётита и магнетита, а при более низких исходных pH (6,3–8,3) – только гётит. Причина этого заключается в том, что при более низких pH окисление железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , которая образуется в щелочной среде и дает ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , идет быстрее, и все оно входит в состав гётита. При более высоких pH вследствие уменьшения диссоциации  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  окисление  $\text{Fe}^{2+}$  замедляется, поэтому наряду с гётитом синтезируется магнетит, по-видимому, в позднюю стадию процесса окисления.

Зеленые продукты, которые, как показывают опыты с  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , являются промежуточными при образовании лепидокрокита, в опытах с  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  существуют весьма кратковременно вследствие сравнительного быстрого течения реакций окисления и гидролиза в растворах с умеренно высоким и низким содержанием  $\text{Fe}^{2+}$ . Это согласуется с данными Г. Шикорра (Schikorr, 1930), который наблюдал образование зеленых промежуточных продуктов в растворах  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  при замедленном окислении  $\text{Fe}^{2+}$  вследствие содержания в растворах избыточной углекислоты.

Следствия из опытов (табл. 5). При низкой до умеренной щелочности растворов содержащиеся в них кальций, магний и небольшие количества алюминия не оказывают существенного влияния на природу водного окисла железа, образующегося за счет  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  в окислительной среде. При pH 8,0–8,2 из растворов  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , содержащих алюминий, при энергичном взбалтывании получены гётит и магнетит. Очевидно, гётит образовался вначале, когда концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  была относительно высокой, а образование магнетита происходило после выделения большей части железа, т.е. из очень разбавленных растворов. Кремнезем несомненно ускоряет окисление  $\text{Fe}^{2+}$ , что приводит к образованию ферригидрита (протоферригидрита), а при более низких pH – гётита. Ионы  $\text{PO}_4^{3-}$  не влияют на природу продуктов окисления  $\text{Fe}^{2+}$ .

Таблица 4

Получение окислов железа из растворов без дополнительных катионов и анионов

Концентрация Fe в исходных растворах, мг/л	Окислители	pH		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
800 (насыщ. раствор)	Воздух в контакте с раствором	6,3	-	Гётит
		7,5	0,3	То же
		8,5	9	Гётит+магнетит
		9,5	9	То же
	То же при 70°	6,5	6,4	Гётит
	Воздух в контакте с раствором, в который введен порошок кальция. Воздух при весьма ограниченном доступе (раствор под слоем вазелинового масла)	6,5	-	То же
		6,5	-	"
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	-	"
	Ток O <sub>2</sub> - 6 мл/мин	6,25	6,35	"
	Ток O <sub>2</sub> - 180 мл/мин	6,6	6,7	"
	Ток O <sub>2</sub> - 300 мл/мин	6,4	7,1	"
	Ток O <sub>2</sub> - 200 мл/мин	10,1	9,9	δ'-FeOOH + лепидокрокит
	Воздух при периодическом взбалтывании раствора	7,5	-	То же
		8,5	-	δ'-FeOOH
		9,6	-	То же
		10,5	-	"
		11,5	-	"
		12,5	-	"
	Ток O <sub>2</sub> - 180 мл/мин	7,65	7,8	Лепидокрокит
		10,0	10,0	δ'-FeOOH + лепидокрокит
		11,3	11,3	δ'-FeOOH + лепидокрокит (мало)
	Ток воздуха - 100 мл/мин	4,5	4,65	Лепидокрокит
		5,5	4,5	То же
		8,5	8,0	"
9,5		8,45	δ'-FeOOH + лепидокрокит	
10,5		9,9	То же	



Таблица 4 (окончание)

Концентрация Fe в исходных растворах, мг/л	Окислители	pH		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
10	Ток O <sub>2</sub> - 0,2 мл/мин	6,3	6,2	Лепидокрокит
	Ток O <sub>2</sub> - 180 мл/мин	5,5	5,8	То же
		6,25	6,75	"
		6,25	7,20	"
	Ток O <sub>2</sub> - 600 мл/мин	6,3	5,9	"
	Ток воздуха - 600 мл/мин	6,3	7,0	"
		7,5	8,2	Лепидокрокит + гётит
		8,5	8,6	То же
	Ток воздуха - 100 мл/мин	9,5	9,2	"
		10,5	10,15	"
Ток O <sub>2</sub> - 90 мл/мин и CO <sub>2</sub> - 6 мл/мин (O <sub>2</sub> : CO <sub>2</sub> = 15:1)		6,2	6,3	Гётит
150	Ток воздуха - 100 мл/мин	5,5	5,7	Лепидокрокит
		7,5	8,5	Лепидокрокит + гётит
		8,5	8,8	То же
		10,5	10,2	"
80	Воздух при весьма ограниченном доступе (раствор под слоем вазелинового масла)	6,2	-	Лепидокрокит
		6,0	6,2	То же
		6,4	7,1	"
40	Ток O <sub>2</sub> - 6 мл/мин Ток O <sub>2</sub> - 100 мл/мин Ток O <sub>2</sub> и CO <sub>2</sub> - 12 мл/мин (O <sub>2</sub> : CO <sub>2</sub> = 1:1)	7	-	"
		7,4	8,5	"
		6,1	5,5	"
20	Воздух в контакте с раствором (при 40°) Воздух в контакте с раствором (при 70°)	6,5	6,85	"
		6,5	6,4	Гётит

Таблица 5

Получение окислов железа из растворов  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$   
с дополнительными катионами и анионами

Другие соединения в растворе и концентрация Fe в мг/л.	Окислители	pH		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
$\text{CaCl}_2$ ; Fe:Ca = 20:1 Fe = 20	$\text{H}_2\text{O}_2$	7,55	7,70	Лепидокрокит
		7,5	7,2	То же
		8,2	7,8	"
$\text{CaCl}_2$ ; Fe:Ca = 4:1; Fe = 20	Ток $\text{O}_2$ - 180 мл/мин	7,5	7,35	"
$\text{CaCl}_2$ ; Fe:Ca = 1:2; Fe = 20		10,2	9,9	$\delta'$ -FeOOH
То же		11,0	10,7	То же
$\text{CaCl}_2$ ; Fe:Ca = 1:5; Fe = 20		7,5	8,4	Лепидокрокит
$\text{CaCl}_2$ ; Fe:Ca = 2:1; Fe = 800		8,2	8,9	То же
$\text{CaCl}_2$ ; Fe:Ca = 2:1; Fe = 20		7,5	8,55	"
$\text{MgCl}_2$ ; Fe:Mg = 20:1; Fe = 20	$\text{H}_2\text{O}_2$	7,9	7,9	"
$\text{MgCl}_2$ ; Fe:Mg = 20:1; Fe = 20	Ток $\text{O}_2$ - 180 мл/мин	8,15	8,80	"
$\text{MgCl}_2$ ; Fe:Mg = 2:1; Fe = 20	$\text{H}_2\text{O}_2$	7,5	7,4	"
$\text{MgCl}_2$ ; Fe:Mg = 2:1; Fe = 20		8,25	8,80	"
$\text{MgCl}_2$ ; Fe:Mg = 1:1; Fe = 20	Ток $\text{O}_2$ - 180 мл/мин	10,0	9,6	$\delta'$ -FeOOH
$\text{MgCl}_2$ ; Fe:Mg = 1:5; Fe = 20		7,55	8,2	Лепидокрокит
$\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ ; Fe:Mg:Ca = 1:1:20 Fe = 20		7,6	8,2	То же
Алюмо-аммонийные квасцы, Fe:Al = 20:1; Fe = 20	То же	7,9	8,65	Лепидокрокит + $\delta'$ -FeOOH
	Воздух в контакте с раствором при его пе- риодическом взбалтыва- нии	4,5	4,7	Гётит
		8	8	Гётит+магнетит
Алюмо-аммонийные квасцы, Fe:Al = 50:1; Fe = 20		8	8,2	То же
То же, Fe = 800		4,55	4,70	Гётит

Таблица 5 (окончание)

Другие соединения в растворе и концентрация Fe в мг/л	Окислители	pH		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
Алюмо-аммонийные квасцы, Fe:Al = 10:1; Fe = 20	Ток O <sub>2</sub> - 180 мл/мин	7,6	8,45	Лепидокрокит + δ'-FeOOH
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ; Fe:SiO <sub>3</sub> = 1:1; Fe = 20	То же	4	4,2	Гётит+ферригидрит
	Ток O <sub>2</sub> - 180 мл/мин	5	5,45	Ферригидрит
	То же	6	8,2	Протоферригидрит
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ; Fe:SiO <sub>2</sub> = 1:3; Fe = 20	Воздух в контакте с раствором при его периодическом взбалтывании	4,35	5,1	То же
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ; Fe:SiO <sub>2</sub> = 1:5; Fe = 20		3,4	3,5	Гётит
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; Fe:P = 20:1; Fe = 20		5,5	5,8	Лепидокрокит
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; Fe:P = 10:1; Fe = 20		6,5	6,8	То же
То же		8,4	7,9	"

Опыты с FeCO<sub>3</sub>

Карбонат Fe<sup>2+</sup> - сидерит является распространенным минералом, при изменении которого в зоне гипергенеза образуются различные окислы железа. Для выяснения условий их формирования были проведены опыты со свежими осадками FeCO<sub>3</sub>, которые получены слиянием растворов железного купороса и соды. Растворение свежеосажденного FeCO<sub>3</sub> в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> происходит при pH ниже 3.

Как уже отмечалось в литературе (Rayleigh, 1946), в отличие от свежеосажденного коллоидного FeCO<sub>3</sub> в природном сидерите Fe<sup>2+</sup> окисляется очень медленно. Проведенные нами эксперименты показали, что при длительном пропускании через растворы кислорода воздуха или смесей кислорода и углекислоты в различных порциях (pH<sub>исх.</sub> 5-10) сидерит из Бакала в виде частиц с поперечником от 0,25 мм до 0,05 мм и менее сохранился почти без изменения; лишь на наиболее тонких частях появились пленки гётита. Эти результаты говорят против допущения (Каурковский, 1969) о возникновении по крупнокристаллическому природному сидериту гематита и по мелкокристаллическому - гётита. В отличие от свежеосажденного FeCO<sub>3</sub> бакальский сидерит при комнатной температуре практически не растворяется в кислотах (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Таблица 6

Получение окислов железа из суспензий свежесожденного  $\text{FeCO}_3$  в отсутствие других катионов и анионов

Окислители	pH		Синтезированные минералы железа
	начальное	конечное	
Воздух в контакте с растворами	7	-	Лепидокрокит
	7	-	То же
Дистиллированная вода (промы- вание осадка на фильтре)	5,6	-	"
$\text{H}_2\text{O}_2$	10	9,9	$\delta - \text{FeOOH}$
	12	11,6	То же
Ток $\text{O}_2$ - 180 мл/мин	8	8,5	Лепидокрокит
	8,5	8,95	То же
Ток $\text{O}_2$ - 300 мл/мин	7,45	5,9	Гётит
Ток $\text{O}_2$ - 500 мл/мин	5,6	3,95	То же
Ток $\text{O}_2$ - 300 мл/мин и $\text{CO}_2$ - 3 мл/мин	7,0	-	"
( $\text{O}_2 : \text{CO}_2 = 100 : 1$ )			
Ток $\text{O}_2$ - 900 мл/мин и $\text{CO}_2$ - 6 мл/мин	7,85	8,75	"
( $\text{O}_2 : \text{CO}_2 = 15 : 1$ )			
Ток $\text{O}_2$ - 30 мл/мин и $\text{CO}_2$ - 6 мл/мин	7,3	6,5	
( $\text{O}_2 : \text{CO}_2 = 5 : 1$ )	8	6,5	"
Ток $\text{O}_2$ и $\text{CO}_2$ - 6 мл/мин ( $\text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 1$ )	7	-	Гётит + лепидокрокит
Ток $\text{O}_2$ - 6 мл/мин и $\text{CO}_2$ - 30 мл/мин	7,7	6,1	Гётит
( $\text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 5$ )			
Ток $\text{O}_2$ - 6 мл/мин и $\text{CO}_2 = 90$ мл/мин	7,8	6,3	"
( $\text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 15$ )			
Ток воздуха - 90 мл/мин ( $\text{O}_2 : \text{CO}_2 = 15 : 1$ )	7,7	6	"

Следствия из опытов (табл. 6). За счет чистого свежесожденного  $\text{FeCO}_3$  под действием кислорода воздуха в слабо кислых и почти нейтральных растворах образуется лепидокрокит. Более быстрое окисление железа приводит к образованию гётита, но при повышенных значениях pH, которым отвечает слабая диссоциация  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , продуктом окисления является лепидокрокит. Увеличение содержания  $\text{CO}_2$  в растворах способствует переходу в них ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и образованию гётита. Во всех экспериментах образование лепидокрокита проходило через стадию зеленых промежуточных продуктов - протолепидокрокитов. При воздействии перекиси водорода из  $\text{FeCO}_3$  получен  $\delta\text{-FeOOH}$ .



Таблица 7

Получение окислов железа из  $\text{FeCO}_3$ , осажденного из  $\text{FeSO}_4$  в присутствии других соединений

Другие соединения в растворе, из которого осажден $\text{FeCO}_3$ ; концентрация Fe	Окислители	pH		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
$\text{CaCl}_2$ ; Fe : Ca = 20:1, Fe = 40 мг/л	Ток воздуха - 100 мл/мин	7,65	8,1	Лепидокрокит
Алюмо-аммонийные квасцы; Fe:Al=5:1, Fe = 20 мг/л	То же	7,6	8,5	То же
Алюмо-аммонийные квасцы Fe:Al = 20:1, Fe = 20 мг/л	"	8,05	8,59	"

Таблица 8

Получение окислов железа из свежесажденного  $\text{FeCO}_3$  после добавления других соединений

Другие соединения в суспензии $\text{FeCO}_3$	Окислители	pH		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
$\text{CaCl}_2$ ; Fe : Ca = 20:1	Ток $\text{O}_2$ - 180 мл/мин	7,5	8,5	Лепидокрокит
$\text{CaCl}_2$ ; Fe : Ca = 2:1		8,2	8,6	То же
		7,5	8,65	"
		8,2	8,65	"
$\text{MgCl}_2$ ; Fe : Mg = 15:1	Воздух в контакте с раствором при его периодическом взбалтывании	6	-	"
		7,5	-	"
		9	8,8	"
$\text{MgCl}_2$ ; Fe : Mg = 25:1		6	-	"
		7,5	-	"
		9	-	"
$\text{MgCl}_2$ ; Fe : Mg = 2:1	Ток $\text{O}_2$ - 180 мл/мин	7,5	8,7	"
		8,2	8,7	"
$\text{MgSO}_4$ ; Fe : Mg = 10:1	Воздух в контакте с раствором при его периодическом взбалтывании	7	7,5	"
		10	9,4	"
		11,5	11	"
$\text{FeCO}_3$ + алюмо-аммонийные квасцы; Fe : Al = 2:1	-	6,5	6,1	"
		8,6	8,5	Ферригидрит
		9,5	9,3	То же

Следствия из опытов (табл. 7). Содержание в свежесаж-  
денном  $\text{FeCO}_3$  небольших количеств кальция и алюминия при окис-  
лении железа в слабо щелочных растворах не влияет заметно на ха-  
рактер продуктов окисления.

Следствия из опытов (табл. 8). Введение в суспензию  
 $\text{FeCO}_3$  солей кальция или магния не оказывает влияния на природу  
продуктов окисления. Алюминий в щелочных растворах вызывает об-  
разование за счет  $\text{FeCO}_3$  ферригидрита.

### Получение окислов железа из растворов $\text{FeSO}_4$

Опыты с сульфатом железа представляют большой интерес, так  
как позволяют судить о реакции окисления в растворах, резко от-  
личающихся по концентрации железа. Кроме того, они создают осно-  
ву для понимания формирования окислов железа в зоне гипергенеза  
сульфидных месторождений.

Следствия из опытов (табл. 9). При нейтрализации кислот-  
ности растворов кальцитом с одновременным окислением  $\text{Fe}^{2+}$  кис-  
лородом воздуха природа водных окислов железа зависит от содер-

Таблица 9

Получение окислов железа из растворов  $\text{FeSO}_4$  без других  
катионов и анионов

Концент- рация $\text{Fe}$ , г/л	Окислители	pH		Синтезирован- ные минералы железа
		начальное	конечное	
243	Воздух в контакте с раст- вором, в котором имелся порошок кальцита	2	-	Ферригидрит
		3,45	-	Гётит
	Ток воздуха - 6 мл/мин	3,4	3	То же
	Ток воздуха - 300 мл/мин	3,35	2,9	Ферригидрит
	Ток воздуха - 600 мл/мин	3,55	3	То же
	Ток воздуха - 1000 мл/мин	3,25	2,9	"
	Ток $\text{O}_2$ - 6 мл/мин	3,4	3	Гётит
	Ток $\text{O}_2$ - 2,5 мл/мин и $\text{CO}_2$ - 37,5 мл/мин ( $\text{O}_2:\text{CO}_2 = 1:15$ )	3,45	3,10	То же
	Ток $\text{O}_2$ - 6 мл/мин и $\text{CO}_2$ - 30 мл/мин ( $\text{O}_2:\text{CO}_2 = 1:5$ )	3,25	2,90	"
	Ток $\text{O}_2$ - 30 мл/мин и $\text{CO}_2$ - 6 мл/мин ( $\text{O}_2:\text{CO}_2 = 5:1$ )	3,75	2,7	Ферригидрит

Таблица 9 (окончание)

Концентрация Fe, г/л	Окислители	pH		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
90	Воздух в контакте с раствором, в котором имелся порошок кальцита	5,2	-	Лепидокрокит
24,3	Ток воздуха - 600 мл/мин	4,18	-	То же
		4,55	3,9	Гётит
8	Воздух, в контакте с раствором, в котором имелся порошок кальцита	4,65	-	Лепидокрокит
4,8	Ток O <sub>2</sub> - 100 мл/мин Ток O <sub>2</sub> - 180 мл/мин Ток O <sub>2</sub> - 500 мл/мин	4,9	-	То же
0,080		4,30	4,80	Гётит
		4,45	4,65	То же
		8,0	8,5	Лепидокрокит + +δ'-FeOOH
0,040	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6	3,35	Гётит
		8,15	7,90	Лепидокрокит + δ'-FeOOH
		Ток воздуха - 100 мл/мин	6,0	5,4
1,4	Воздух в контакте с раствором, в котором имелся порошок кальцита	8,2	8,65	Лепидокрокит + +δ'-FeOOH
		4,9	-	Лепидокрокит
0,030	Ток воздуха - 100 мл/мин	8,3		δ'-FeOOH + лепидокрокит
0,020		8,60		
		7,5	8,35	
0,010	Ток O <sub>2</sub> - 180 мл/мин	5,5	5,9	Лепидокрокит
	Ток O <sub>2</sub> - 600 мл/мин	5,4	6,2	
	Ток воздуха - 600 мл/мин	5,4	6,5	

жания в растворе Fe<sup>2+</sup> и pH. В очень кислых растворах FeSO<sub>4</sub> нейтрализация кислотности кальцитом, а следовательно, окисление и гидролиз происходят особенно быстро, что приводит к образованию ферригидрита. С повышением pH раствора образование водной окиси железа из FeSO<sub>4</sub> в присутствии кальцита идет медленнее - выделяются гётит или (при исходном pH > 4) лепидокрокит. Образованию гётита способствует также сильно кислая реакция раствора (pH около 3), при которой образование лепидокрокита из HSO<sub>4</sub> не установлено.

Окисление железа ферросульфата путем пропускания через его раствор с pH > 3 воздуха, смеси углекислоты и кислорода или только



кислорода при большом количестве последнего и  $Fe^{2+}$ , т.е. при быстром окислении железа приводит к образованию ферригидрита; более медленное окисление железа в кислых растворах имеет следствием образование гётита. В растворах с  $pH \geq 4,5$  при более медленном окислении железа образуется лепидокрокит.

Окраска раствора  $FeSO_4$  при образовании лепидокрокита сначала становится голубовато-зеленой, что может считаться указанием на образование зеленых промежуточных веществ.

Как видно из табл. 9, при окислении железа ферросульфата в насыщенных растворах их реакция становится более кислой. По А. Краузе с соавторами (Krause et al., 1963), причиной этого можно считать освобождение ионов  $H^+$  при взаимодействии основного сульфата с кислородом.

В значительно менее концентрированных растворах при выпадении осадка водной окиси железа величина  $pH$  повышается вследствие диссоциации избыточного  $NH_4OH$ .

Следствия из опытов (табл. 10). Как и в опытах с растворами  $Fe(HCO_3)_2$ , устанавливается несомненное ускорение окисления  $Fe^{2+}$  в присутствии в растворах кремнезема. При отношении  $Fe:SiO_2 = 1:1$  в сильно кислых растворах за счет  $FeSO_4$  - образуется гётит, а в слабо кислых и слабо щелочных растворах - ферригидрит. Алюминий в щелочных растворах также способствует образованию ферригидрита. Наличие в растворах  $FeSO_4$  кальция, магния, свинца и фосфора не влияет на природу синтезированных окислов железа. В растворах, содержащих  $Na_2HPO_4$  ( $Fe:P = 20:1$ ;  $Fe = 25 \text{ мг/л}$ ) при  $pH 5 - 6,45$  осадок водной окиси железа не получен.

Таблица 10  
Получение окислов железа из растворов  $FeSO_4$ ,  
содержащих другие соединения

Соединения в растворе; концентрация Fe в мг/л	Окислители	pH		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
$FeSO_4$ (3 ч.) + $Fe(HCO_3)_2$ (1 ч.); Fe = 40	Ток $O_2$ - 180 мл/мин	4	4,15	Лепидокрокит
	Ток $O_2$ - 100 мл/мин	4,3	4,85	То же
То же; Fe = 2	Ток воздуха - 100 мл/мин	5	5,4	"
	Ток $O_2$ - 100 мл/мин	6,5	7,3	"
$FeSO_4$ (1 ч.) + $Fe(HCO_3)_2$ (1 ч.); Fe = 20	Ток воздуха - 100 мл/мин	4	4,20	"
	Ток $O_2$ - 100 мл/мин	4,5	5,15	"
$FeSO_4$ (1 ч.) + $Fe(HCO_3)_2$ (3 ч.); Fe = 20	Ток воздуха - 100 мл/мин	5,0	5,1	"

Таблица 10 (окончание)

Соединения в растворе; концентрация Fe в мг/л	Окислители	рН		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
$\text{FeSO}_4 + \text{CaCl}_2$ ; Fe:Ca = 20:1; Fe = 40		8,0	7,3	$\delta' - \text{FeOOH}$
		10,0	7,4	То же
		11,2	8,9	"
	$\text{H}_2\text{O}_2$	8,0	7,7	$\delta' - \text{FeOOH} +$ лепидокрокит
$\text{FeSO}_4 + \text{MgCl}_2$ ; Fe:Mg=2:1; Fe = 20	Ток $\text{O}_2$	7,3	8,6	$\delta' - \text{FeOOH}$
$\text{FeSO}_4 + \text{MgCl}_2$ ; Fe:Mg = 20:1; Fe = 20	Ток $\text{O}_2$	8,7	8,75	То же
$\text{FeSO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{CaCl}_2$ ; Fe:Mg:Ca=10:1:20 Fe=20	Ток $\text{O}_2 -$ 180 мл/мин	7,6	8,4	То же
$\text{FeSO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{CaCl}_2$ ; Fe:Mg:Ca = 2:1:20; Fe=20		7,5	8,6	"
$\text{FeSO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; Fe:Pb = 20:1; Fe = 20		8,0	8,5	$\delta' - \text{FeOOH} +$ лепидокрокит
		9,2	9,0	$\delta' - \text{FeOOH}$
		10,1	10,0	То же
$\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; Fe:SiO <sub>2</sub> = 1:5; Fe = 20	Воздух в контакте с раствором	5,5	5,7	Протоферригидрит
$\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; Fe:SiO <sub>2</sub> = 5:1; Fe = 25	Ток воздуха - 100 мл/мин	7,5	8,25	$\delta' - \text{FeOOH}$
$\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; Fe:SiO <sub>2</sub> = 1:1; Fe = 20	Ток $\text{O}_2 -$ 180 мл/мин	3,05	3,20	Гетит
$\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; Fe:SiO <sub>2</sub> = 1:1; Fe = 20	Ток $\text{O}_2 -$ 180 мл/мин	4,05	4,2	Гетит+протоферригидрит
$\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; Fe:SiO <sub>2</sub> = 1:1; Fe = 20	Ток $\text{O}_2 -$ 180 мл/мин	5,0	5,6	Ферригидрит
$\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; Fe:SiO <sub>2</sub> = 1:2; Fe=25	Ток воздуха - 100 мл/мин	7,9	8,5	Протоферригидрит
	Воздух в контакте с раствором	5,5	5,2	То же
$\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; Fe:SiO <sub>2</sub> = 2:1; Fe=25	Ток $\text{O}_2 -$ 180 мл/мин	7,7	8,5	$\delta' - \text{FeOOH}$
$\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; Fe:P = 20:1; Fe=20	Ток воздуха - 100 мл/мин	7,5	7,4	$\delta' - \text{FeOOH} +$ лепидокрокит
$\text{FeSO}_4 +$ алюмо-аммонийные квасцы; Fe:Al = 2:1; Fe = 20	Воздух в контакте с раствором	9,5	8,8	Протоферригидрит

Таблица 11

Получение окислов железа из растворов  $\text{FeCl}_2$ 

Концентрация Fe в растворе, мг/л	Окислители	рН		Синтезированные минералы железа
		начальное	конечное	
80	Ток $\text{O}_2$ - 500 мл/мин	8	8,5	$\delta'$ - $\text{FeOOH}$ <sup>+</sup> лепидокрокит
30	Ток $\text{O}_2$ - 100 мл/мин	8,1	8,65	То же
20		7,5	8,35	"
20	Ток воздуха - 100 мл/мин	7,5	7,6	"
20		9,5	8	$\delta'$ - $\text{FeOOH}$

Следствия из опытов (табл. 11). В слабо и умеренно щелочных растворах  $\text{FeCl}_2$  с относительно невысокой концентрацией  $\text{Fe}^{2+}$  в отсутствие других соединений могут быть получены как лепидокрокит, так и  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$ ; возрастание щелочности, как и в других экспериментах, способствует образованию  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$ .

#### Общие результаты экспериментальных данных

Как следует из наших экспериментов, природа окислов железа, получающихся при окислении  $\text{Fe}^+$ , при практически постоянной (комнатной) температуре в отсутствие других растворенных веществ зависит от рН среды, количества окислителя, концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  в растворах его солей и типа аниона, с которым связано  $\text{Fe}^{2+}$ . Другие вещества, находящиеся в среде, где идут процессы окисления  $\text{Fe}^{2+}$ , могут оказывать влияние на природу окислов железа вследствие каталитического ускорения окислительных процессов или благодаря образованию ориентирующих зародышей.

По различию в характере водных окислов железа, синтезирующихся при окислении  $\text{Fe}^{2+}$ , следует выделить три области значений рН: ниже  $\sim 4,5$ - $5,5$ , от  $4,5$ - $5,5$  до  $\sim 12,5$ ; выше  $\sim 12,5$ .

рН ниже  $\sim 4,5$ - $5,5$ . Свообразие процессов синтеза окислов железа определяется невозможностью существования в сильно кислых растворах гидроксида железа -  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Реакции окисления протекают непосредственно в водных растворах соединений  $\text{Fe}^{2+}$ . В природе такие растворы образуются преимущественно в связи с окислением сульфидов железа в рудах различного происхождения и осадочных породах. В сильно кислых растворах железо содержится в главной массе в виде  $\text{FeSO}_4$ . Опыты с кислыми сульфатными растворами, в которых содержание  $\text{Fe}^{2+}$  соответствует таковому в природных водах, показывают, что его окисление протекает весьма



медленно. Без усиленной аэрации растворы сульфата  $Fe^{2+}$ , особенно соли Мора, в отличие от растворов  $Fe(HCO_3)_2$ , сохраняются без существенных изменений весьма долго. Даже при продувании кислорода со скоростью 180 мл/мин через раствор  $FeSO_4$ , содержащий 10 мг/л  $Fe$ , при pH 5,5–6,2 для получения осадка водной окиси железа требовалось 12,5 час.; из раствора  $Fe(HCO_3)_2$  при аналогичных условиях осадок водной окиси железа получен уже по истечении 5 час.

В растворах  $FeSO_4$  с таким же содержанием железа при pH 4 осадок водной окиси железа не удалось получить даже после многодневного пропускания кислорода. По В. Штумму и Г. Ли (Stumm, Lee, 1960, 1961), в растворах  $FeSO_4$  с pH около 5 на окисление 40% ионов  $Fe^{2+}$  требуется несколько часов, а при pH 7 – несколько минут. Причина высокой стойкости  $Fe^{2+}$  к окислению в кислых разбавленных растворах  $FeSO_4$  заключается в том, что в них существуют довольно прочные анионные комплексы  $[Fe^{2+}(SO_4)]^{2-}$ , в которых железо (как и в  $K_4FeCN_6$ ) защищено от окисления. Только с течением времени, когда в растворе проявляется гидролиз, образуется водная окись железа (Krause et al., 1963).

В сильно разбавленных слабо кислых растворах сульфата  $Fe^{2+}$  вследствие гидролиза существует  $Fe(OH)_2$ , которая при действии кислорода может давать зеленые промежуточные продукты – протолепидокрокиты и затем – лепидокрокит. С этим согласуются экспериментальные данные по получению лепидокрокита из сильно разбавленных слабо кислых растворов  $FeSO_4$ . В сильно кислых растворах, как следует из наших экспериментов, а также из данных других авторов (Baudisch, Albrecht, 1932), зеленые промежуточные продукты неустойчивы; поэтому лепидокрокиты в таких растворах не синтезируются.

Значительная стойкость к окислению  $Fe^{2+}$  при его концентрациях, сопоставимых с природными, в сульфатных растворах с низкими значениями pH исключает отложение ферригидрита, так как важнейшей предпосылкой его выделения из растворов является очень быстрое образование водной окиси железа; к тому же ферригидрит неустойчив в наиболее кислых растворах. Поэтому единственным минералом из группы окислов  $Fe^{3+}$ , который может образоваться в природных очень кислых сульфатных растворах, является гётит, устойчивый в таких растворах при обычных температурах. Лишь в тех случаях, когда очень концентрированные сильно кислые растворы  $FeSO_4$  взаимодействуют с карбонатом кальция в условиях сильной аэрации, возможно образование ферригидрита. Окисление  $Fe^{2+}$  ускоряется в присутствии существенных количеств кремнезема. Это приводит к образованию ферригидрита, а при более низких значениях pH – ферригидрита наряду с гётитом.

На основании экспериментальных данных можно утверждать, что при обычных для природных вод концентрациях  $Fe^{2+}$  в области значений pH ниже ~4,5–5,5 невозможно образование в водных средах лепидокрокита и дельта-гидроокислов железа, а при pH ~ниже 3 – ферригидрита.

pH от  $\sim 4,5$ – $5$  до  $\sim 12,5$ . Если в водной среде имеется  $Fe(OH)_2$ , то при медленном окислении  $Fe^{2+}$  сравнительно легко синтезируется лепидокрокит. Его формирование оказывается возможным, если за счет  $Fe(OH)_2$  первоначально возникают протолепидокрокиты – зеленые промежуточные продукты, представляющие сложные водные окислы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Образование лепидокрокита носит характер топотактической реакции, т.е. происходит с наследованием элементов структуры  $Fe(OH)_2$ . Если величина pH выше 7, то при том же количестве воздуха продуктами окислительных реакций становятся дельта-гидроокислы, образование которых представляет топотактическое преобразование  $Fe(OH)_2$ ; увеличение количества кислорода в растворе вызывает образование вместо немагнитного (или слабо магнитного) дельта-гидроокисла ( $\delta'$ - $FeOOH$ ), его сильно магнитной модификации ( $\delta$ - $FeOOH$ ), которая имеет более совершенную структуру; очевидно, повышение скорости образования дельта-гидроокисла способствует более совершенной топотактической реакции преобразования  $Fe(OH)_2$ . Характерно, что ферригидрит из  $Fe(OH)_2$  в отсутствие катализаторов не получен даже при самом быстром течении окислительных реакций. Причиной этого следует считать наследование продуктами реакций структурных особенностей веществ, по которым они образуются: наследование структуры зеленых протолепидокрокитов – лепидокрокитом и структуры  $Fe(OH)_2$  – дельта-гидроокислами.

Сказанное выше относится к растворам, содержащим только соединения  $Fe^{2+}$  и не содержащим других веществ, влияющих на течение реакций окисления и характер конечных продуктов. Такими веществами являются растворенные соединения кремния и алюминия.

Кремнезем, содержащийся в растворах в существенных количествах, является энергичным катализатором окисления  $Fe^{2+}$  не только в кислых растворах, но и в растворах с pH выше 7. В наших экспериментах каталитическое действие кремнезема на окисление  $Fe^{2+}$  установлено при отношении атомарных – молекулярных количеств  $Fe:SiO_2$  не менее 1,00. Такое соотношение количеств железа и кремнезема характерно для очень многих природных вод.

Влияние алюминия на природу водных окислов железа сказывается в выделении ферригидрита (фиг. 2) из слабо щелочных растворов с заметным содержанием алюминия. Причиной этого следует считать ориентирующее влияние частиц одного из тригидратов глинозема – байерита –  $Al(OH)_3$  – на кристаллизацию водной окиси железа. По характеру упаковки  $O, OH$  и ориентировке октаэдров соответствующих слоев (в ферригидрите они чередуются через один) существует структурное подобие ферригидрита с байеритом (но не с гиббситом). Псевдогексагональный ферригидрит по своей симметрии близок к тригональному байериту. Оба минерала имеют структуры слоистого типа. Значения параметра  $a$  ферригидрита (5,08 Å) и байерита (5,03 Å) очень близки. Байерит выделяется



из растворов с pH выше 7 (McHardy, Thompson, 1971). В природе, очевидно, влияние алюминия на образование водных окислов железа может сказаться при формировании кор выветривания, если pH растворов выше 7.

Кальций, магний, свинец и фосфатные ионы в наших опытах не влияли на природу окислов железа, образующихся в ходе окислительных реакций.

$pH \geq 12,5$ . Эта область значений pH характеризуется неустойчивостью всех водных окислов железа кроме гётита. Поэтому единственным водным окислом железа, который выделяется из растворов со столь высокой щелочностью, может быть лишь гётит. Другие свежесажденные водные окислы железа при  $pH \geq 12,5$  испытывают растворение и из растворов выделяется гётит. В природе образование водных окислов железа в растворах с крайне высокой щелочностью практически не происходит.

На основании экспериментальных исследований можно сделать следующие обобщения об условиях, благоприятствующих образованию отдельных гидроокислов и окислов железа в зоне гипергенеза из соединений  $Fe^{2+}$  при обычных концентрациях  $Fe^{2+}$  (ниже 30 мг/л) вследствие окисления атмосферным кислородом.

Гётит. В сравнении с другими минералами образуется в наиболее широком диапазоне значений pH — начиная с самых низких и кончая наиболее высокими (фиг. 3). В наиболее кислых и наиболее щелочных растворах является единственным устойчивым водным окислом железа. В области значений pH от  $\sim 4,5-5,5$  до  $\sim 7,5$  образование гётита возможно при очень быстром течении окисления  $Fe^{2+}$ . В области pH от  $\sim 7,5$  до  $\sim 12,5$  гётит непосредственно из соединений  $Fe^{2+}$  не образуется. В присутствии существенных количеств кремнезема, который каталитически ускоряет окисление  $Fe^{2+}$ , в умереннокислых растворах вместо гётита образуется ферригидрит (протоферригидрит).

В природе весьма благоприятные условия для образования гётита создаются при окислении дисульфидов железа, когда растворы обогащаются железом и серной кислотой. При выветривании сидерита гётит образуется в тех случаях, когда процесс окисления идет сравнительно быстро, но без участия железобактерий.

Лепидокрокит. Образование лепидокрокита возможно в тех случаях, когда исходное вещество представляет  $Fe(OH)_2$ , а в ходе окисления сначала возникают структурно близкие к нему зеленые промежуточные продукты — протолепидокрокиты. Такой ход процесса окисления возможен при  $pH \sim > 4,5-5,5$  и при умеренной скорости перехода  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ ; при pH ниже  $\sim 4,5-5,5$   $Fe(OH)_2$  неустойчив, а при быстром окислении невозможно возникновение протолепидокрокитов и по  $Fe(OH)_2$  образуется гётит. В области pH  $\sim$  выше 7,5 при окислении под действием атмосферного кислорода образуются дельта-гидроокислы, но если скорость окисления является пониженной, то в этой области значений pH может синтезироваться и лепидокрокит.



Экспериментальные данные показывают, что лепидокрокит (фиг.4) является характернейшим продуктом окисления  $Fe^{2+}$  в растворах его бикарбоната и суспензиях  $FeCO_3$ , железо которого переходит в растворы в виде  $Fe(HCO_3)_2$ . В таких растворах окисление протекает очень быстро с образованием протолепидокрокитов как промежуточных продуктов. В природе растворы  $Fe(HCO_3)_2$  весьма часто образуются при воздействии нисходящих вод на сидерит. Кремнезем в них может практически отсутствовать, что способствует образованию лепидокрокита (кремнезем ускоряет окисление  $Fe^{2+}$ , что благоприятно для синтеза гётита).

В природных растворах  $FeSO_4$ , которые имеют кислую реакцию, возникновение лепидокрокита практически исключено. Поэтому его образование при окислении дисульфидов железа возможно лишь в присутствии активных нейтрализаторов серной кислоты, прежде всего карбонатов. Точно также неблагоприятны условия для образования лепидокрокита из растворов коры выветривания силикатных пород, в которых, благодаря наличию в растворах кремнезема, окисление железа протекает быстрее, чем необходимо для возникновения протолепидокрокитов и отлагается преимущественно гётит.

Дельта-гидроокислы  $Fe^{3+}$ . Образование  $\delta$ -гидроокислов, как и образование лепидокрокита, носит характер топотактической реакции. Оно невозможно в отсутствие  $Fe(OH)_2$  и легко осуществляется в щелочной среде, в которой диссоциация  $Fe(OH)_2$  на ионы  $Fe^{2+}$  и  $OH^-$  является минимальной, а скорость окисления  $Fe^{2+}$  достаточно большой. При наличии в растворах ионов алюминия или существенных количеств кремнезема за счет  $Fe^{2+}$  при pH выше 3 может возникать ферригидрит. При хорошей аэрации уже при pH 7,5 и ниже может образоваться немагнитный или слабо магнитный  $\delta$ -гидроокисел  $Fe^{3+}$ .

В природных условиях его отложение вполне осуществимо, например, на морском дне. Помимо значения pH морской воды (8,1-8,3) весьма благоприятно для образования дельта-гидроокисла  $Fe^{3+}$  практическое отсутствие в морской воде (вне районов вулканизма) кремнезема. Однако большая часть континентальных вод характеризуется достаточно высоким по отношению к  $Fe^{2+}$  содержанием кремнезема, что благоприятно для образования ферригидрита или гётита и исключает образование  $\delta$ -гидроокислов и лепидокрокита в слабо кислых и щелочных растворах.

Ферригидрит. Этот минерал при неорганическом окислении  $Fe^{2+}$  возникает: а) в кислых и щелочных растворах с pH ~ от 3,0 до 9,5, содержащих существенные количества кремнезема; при его пониженных содержаниях в растворе образуется гётит; б) в щелочных растворах, содержащих тонкодисперсные частицы гидрата глинозема. Содержание существенных количеств кремнезема характерно для большинства природных вод, исключая морские, поэтому образование ферригидрита при неорганическом окислении в природе может происходить весьма легко. Как будет показано ниже на основании изучения железистых новообразований различных источников, в при-

роде огромную роль в ускорении процессов окисления  $Fe^{2+}$  с образованием ферригидрита играют железобактерии; при их активной деятельности образование гётита, лепидокрокита и  $\delta$ -окислов исключено, так как процессы окисления идут весьма быстро и может возникать лишь водный окисел железа с наименее совершенной структурой, каким является ферригидрит.

При особенно быстром осаждении водной окиси железа получается фаза, дающая на электронограммах только две полосы, соответствующие наиболее интенсивным линиям ферригидрита (2,52-2,54 и 1,47-1,48 Å), такая фаза впервые была получена К. Тау и У. Брэдли при сливании растворов основания и соли трехвалентного железа. Как следует из наших данных, эта фаза, названная нами протоферригидритом, при выдерживании в маточном растворе при комнатной температуре дает ферригидрит; по характеру ИК-спектров протоферригидрит не отличается от ферригидрита.

### ОБЩИЕ ДАННЫЕ О ФЕРРИГИДРИТЕ

Согласно представлениям ряда авторов, водная окись железа, выделяющаяся из растворов солей  $Fe^{3+}$  при обычных температурах, во многих случаях является рентгеноаморфным гелем; обычно она описывалась под названием "бурой аморфной водной окиси железа". Впервые ее кристаллическая природа была раскрыта К. Тау и У. Брэдли (Towe, Bradley, 1967). Аналогичное вещество было обнаружено как новообразование в горных выработках некоторых месторождений Алтая; для него было предложено название ферригидрит (Чухров и др., 1971).

Состав и некоторые свойства. Теоретический состав ферригидрита из формулы  $2,5Fe_2O_3 \cdot 4,5H_2O : Fe_2O_3 - 83,12, H_2O - 16,88\%$ . Уд.вес 3,96. Парамагнитен. Данные о составе природных ферригидритов приведены в табл. 23 и 24. Очевидно, что содержания  $H_2O^+$  и  $H_2O^-$  в ферригидритах не соответствуют полностью количествам химически связанной и химически не связанной воды, так как выделение воды из ферригидритов происходит непрерывно до температуры  $450^\circ$ . Вследствие различия в степени упорядоченности структуры, величине кристаллитов и характере их агрегатов, соотношение между количествами  $H_2O^+$  и  $H_2O^-$  непостоянно.

Особого внимания заслуживают окислы железа, выделившиеся из термальных вод Челекена. По дифракционным картинам они не отличаются от ферригидрита, но общее количество  $H_2O^+$  и  $H_2O^-$  в них ниже теоретического содержания  $H_2O$  в этом минерале. Так, в образце из скв. Г-10 содержится всего лишь 11,90%  $H_2O$  (5,60  $H_2O^+$  и 5,30%  $H_2O^-$ ). Пониженное содержание воды в ферригидрите может быть следствием образования переходных форм от этого минерала к гематиту; последний в виде очень мелких выделений иногда обнаруживается в электронномикроскопических препаратах ферригидритов по картинам микродифракции электронов.



Значительное содержание кремнезема в природных осадках водной окиси железа является следствием энергичной адсорбции  $\text{SiO}_2$  гидроокислами железа, которая установлена экспериментально. Из растворов, содержащих 3 мг/л  $\text{SiO}_2$ , водная окись железа извлекает кремнезем нацело (Harder, 1965). Как показал К. Като (Kato, 1969), содержание кремнезема, соосажденного с водной окисью железа, увеличивается с возрастанием pH от 5 до 8; при большом количестве железа в растворе относительное количество  $\text{SiO}_2$  в осадке уменьшается.

Дифракционные картины. Ряд авторов, изучавших искусственную "бурую аморфную водную окись железа", не могли получить для нее удовлетворительных дифракционных картин (Weiser, 1935). Впервые такие картины с отчетливыми рефлексами были получены А. Гиссеном (Giessen, 1966) и независимо от него - К. Тау и У. Брэдли (Towe, Bradley, 1967). Гиссен изучил бурую водную окись железа, полученную добавлением аммиака к раствору нитрата трехвалентного железа при температуре  $20^\circ$ , а Тау и Брэдли имели дело с гидролизатом из такого же раствора при  $85^\circ$ . Данные Гиссена совпадают с данными Тау и Брэдли (табл. 12). Вывод Р. Аткинсона с соавторами (Atkinson et al., 1968) об аналогии дифракционных картин водной окиси железа, изученной Гиссеном, с таковыми гётита является ошибочным.

Как продукт природных процессов водная окись железа с дифракционной картиной ферригидрита впервые была отмечена К. Тау с соавторами (Towe, Lowenstam, 1967) в органическом веществе зубов радулы моллюска *Cryptochiton stelleri* (средний размер кристаллитов водной окиси железа 200 Å, наименьший - 20 Å). Т. Джексон и У. Келлер (Jackson, Keller, 1970) обнаружили аналогичное вещество среди продуктов выветривания базальта на острове Гавайи. По-видимому, ферригидритом также является изученная Ш. Мияке (Miyake, 1939) водная окись железа, образовавшаяся при ржавлении металлического железа (некоторые различия дифракционных данных вполне могут быть обусловлены недостаточной определенностью рефлексов и неполной достоверностью измерений). Индексы рефлексов ферригидрита, данные в табл. 12, относятся к четырехслойной гексагональной ячейке гексагональной плотной упаковки  $\text{O}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ . Поскольку ионы  $\text{Fe}^{3+}$  могут занимать от 1/3 до 2/3 октаэдрических положений, за ось  $a$  выбрана вторая по длине трансляция плотноупакованного слоя, хотя рефлексы, которые бы не могли быть проинцидированы с более короткой (в  $\sqrt{3}$  раз) трансляцией, практически не наблюдаются в дифракционной картине.

Данные табл. 12 показывают, что дифракционная характеристика ферригидрита является вполне однозначной. Величины  $d$  и  $i$  по данным рентгеновского (Гиссен, Тау и Брэдли, Джексон и Келлер) и электронографического (Чухров, Звягин и др., 1971, Miyake, 1937) методов не обнаруживают существенных различий. Основной отличительной особенностью ферригидрита является указанная последовательность шести рефлексов, из которых рефлекс 113 при  $d$  1,97 Å



Таблица 12

Дифракционная характеристика искусственного и природного ферригидрита

hkl	Giessen, 1966		Towe, Bradley, 1967		Чухров и др., 1971	
	d	l	d	l	d	l
110	2,52	о.с.	2,54	с.	2,50	ср.
112	2,25	с.	2,24	ср.-с.	2,21	ср.-сл.
113	1,97	с.	1,98	ср.	1,96	сл.
114	1,72	с.	1,725	сл.	1,72	о.сл.
115			1,515	ср.	1,51	ср.-сл.
300	1,48	о.с.	1,47	с.	1,48	ср.

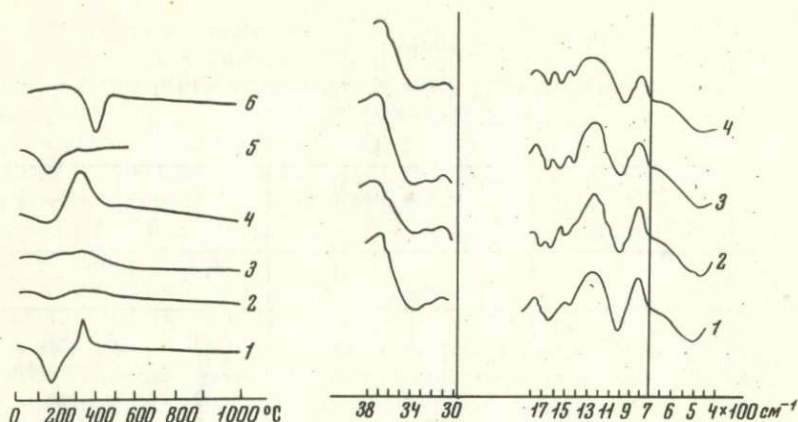
Таблица 12 (окончание)

hkl	Jackson, Keller, 1970		Towe, Lowenstam, 1967		Miyake, 1939	
	d	l	d	l	d	l
110	2,52	ср.-с.	2,54- 2,47	с.-ср.	2,56	с.
112	2,23	ср.-с.	2,24	с.	2,28	о.сл.
113	1,93	о.сл.	1,98	ср.	2,09	о.сл.
114	1,70	сл.-о.сл.	1,725	сл.		
115			1,515	ср.		
300	1,47	ср.	1,47	с.	1,48	с.

наиболее характерен, а рефлексы при  $d$  2,5 и 1,5 Å могут быть группами не всегда разрешаемых рефлексов, образующих диффузные полосы.

В крайнем случае, когда видны только эти две полосы без промежуточных рефлексов, вещество можно рассматривать как находящееся в начальной стадии кристаллизации (мы называем его протоферригидритом).

Природные ферригидриты, изученные авторами, частично рентгеноаморфны или дают только самые сильные линии. Поэтому как наиболее эффективное средство диагностики была использована дифракция электронов, в особенности, микродифракция. Нагревание до 300° не изменяло кристаллического состояния образцов.



Фиг. 5. Кривые нагревания ферригидрита и гётита

1 - ферригидрит, полученный смешением растворов железо-аммонийных квасцов и аммиака; 2-5 - природные ферригидриты: 2 - Белоусовское месторождение, 3 - Лениногорское месторождение, 4 - Марциальные воды, 5 - Караоба; 6 - гётит (ксантосидерит) из Корнуэлла

Фиг. 6. Инфракрасные спектры ферригидритов

1,2 - из Белоусовского месторождения, 3 - из Кашина, 4 - из Караобы

Термограммы. Еще до получения достаточно четких дифракционных картин "бурой аморфной водной окиси железа" различными авторами было установлено, что она дает термограммы, на которых, в отличие от термограмм других окислов железа, помимо эндотермического прогиба около  $100-150^{\circ}$  (выделение наиболее слабо связанной воды), имеется экзотермический подъем с максимумом большею частью от  $300$  до  $400^{\circ}$  (фиг. 5). В природных образцах с ним может совпадать экзоэффект от сгорания органического вещества. Имеются данные, показывающие, что температура экзоэффекта зависит от pH и температуры раствора, из которого получена водная окись железа (Шурыгина, 1958). У некоторых природных ферригидритов экзоэффект выражен слабо.

В литературе получило распространение представление о связи экзотермического эффекта, свойственного "бурой аморфной водной окиси железа", с явлением рекалесценции (самораскаливания), который дают некоторые свежесоздажденные коллоидные окислы (Курнаков, Роде, 1926). По Л.Г. Бергу с соавторами (1944), причиной указанного экзотермического эффекта у водной окиси железа является образование кристаллической фазы. В настоящее время можно считать несомненным, что этому эффекту отвечает переход "бурой



аморфной водной окиси железа" или ферригидрита в гематит (Towe, Bradley, 1967; Берг и др., 1969, Чухров и др., 1971). По М. Соррентино с соавторами (Sorrentino et al., 1969), величина частиц окисла железа при этом возрастает.

Инфракрасные спектры. Согласно К. Тау и У. Брэдли (Towe, Bradley, 1967), на инфракрасных спектрах синтезированного ферригидрита ("бурой аморфной водной окиси железа") имеются полосы молекулярной воды около  $3450$  и  $1620$   $\text{см}^{-1}$ . Это же характерно для природных ферригидритов. В области валентных колебаний гидроксильных молекулярной воды (область  $5000-2000$   $\text{см}^{-1}$ ) место полос поглощения постоянно, но положение отдельных максимумов на полосе деформационных колебаний  $\text{Fe}^{3+}$  (область  $2000-700$   $\text{см}^{-1}$ ) меняется, что, возможно, зависит от степени упорядоченности структуры минерала. Полосы поглощения в области  $500-700$   $\text{см}^{-1}$ , где проявляются колебания  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ , в ИК-спектрах различных ферригидритов занимают одинаковое положение.

ИК-спектры ферригидрита (фиг. 6) хорошо согласуются с его структурными особенностями. Двойная полоса в области валентных колебаний ( $2930-2870$   $\text{см}^{-1}$ ) выражает, с одной стороны, проявление сильных водородных связей, а с другой - двойкий характер этих связей в конечных шепочках  $[\text{O}_4\text{Fe}_3]$ . С наличием водородных связей согласуется и наличие полос в области деформационных колебаний ( $1100-1000$   $\text{см}^{-1}$ ). В этой области наблюдаются и полосы при  $1630$ ,  $1530$ ,  $1400$   $\text{см}^{-1}$ ; первая из них характерна для молекулярной воды, вторая - для кристаллизационной воды, а третья может относиться к водородным связям.

Все ферригидриты (фиг. 6) дают дополнительную полосу поглощения в области  $930-1020$   $\text{см}^{-1}$ , которую следует приписать гелю кремнезема. Ее интенсивность возрастает с увеличением количества примеси геля кремнезема в ферригидрите. Согласно И. Иваса (Iwasa, 1965), полоса, обусловленная содержанием геля кремнезема, характерна для ИК-спектров "бурой аморфной водной окиси железа" из почв Японии, которая образовалась при участии железобактерий и содержит  $11,9\%$   $\text{SiO}_2$ ; судя по кривой нагревания, это вещество является ферригидритом.

Полосы поглощения за счёт валентных или деформационных колебаний гидроксильных, не входящих в молекулы воды, в инфракрасных спектрах ферригидрита, отсутствуют. Заключение О. Глемзера (Glemser, 1959) о том, что гидроксилы присущи конституции водной аморфной окиси железа, по-видимому, следует объяснить тем, что изученное им вещество представляло смесь ферригидрита с одной из модификаций  $\text{FeOOH}$ .

Образование и превращение в гематит. При взаимодействии растворенных солей  $\text{Fe}^{3+}$  и оснований ферригидрит при обычных температурах легко получается в области  $\text{pH} \leq 9,5$ . При  $\text{pH} \leq 3$  и  $\geq 9,5$  водная окись железа выделяется из растворов в виде гетита. Образование ферригидрита в сильно кислых сульфатных растворах при химическом окислении  $\text{Fe}^{2+}$  требует столь высоких концент-



раций железа в растворах и столь энергичного воздействия окислителей, что этот процесс невозможен в природной обстановке. Ферригидрит, осажденный при обычных температурах, сохраняется при изменении их реакции на кислую, если рН растворов не становится существенно ниже 3,0 или выше 10–12 при температурах около 60°; возрастание температуры понижает устойчивость ферригидрита в сильно кислых и сильно щелочных растворах.

При реакции растворов от умеренно кислой до умеренно щелочной при старении в водной среде происходит превращение ферригидрита в гематит. При температуре 80° такой переход происходит в течение нескольких часов (фиг. 7). По Х. Торно и А. Краузе (Торно, Краузе, 1933), при концентрации КОН или NaOH в растворе менее 0,01N старение водной окиси железа, как правило, приводит к образованию гематита.

Как следует из наших экспериментов, превращение ферригидрита в гематит замедляется, если он содержит примесь аморфного кремнезема. Например, в растворе NaOH с рН 7 при температуре 60° синтезированный ферригидрит полностью перешел в гематит в течение 15 суток; в отличие от него ферригидрит из месторождения Караоба, содержащий 6,0% аморфного кремнезема, при той же температуре и рН от 7 до 8,3 по истечении 15 суток сохранился без изменений. С возрастанием температуры превращение ферригидрита в гематит протекает быстрее. В. Шелльман (Schellmann, 1959), изучавший старение водной аморфной окиси железа, полученной с помощью оснований из растворов, показал, что введение затравки тонкоизмельченного гематита способствует его более быстрому образованию за счет рентгеноаморфной водной окиси железа.

Непосредственное получение гематита из растворов при температурах, характерных для гипергенных процессов, неосуществимо; поэтому ферригидрит следует считать единственной протогематитовой фазой зоны гипергенных процессов. Очевидно, что превращение ферригидрита в гематит происходит в тех случаях, когда после образования ферригидрит не подвергается химическим воздействиям, вызывающим его преобразование в гетит.

В природе возможно образование смесей ферригидрита и гетита вследствие изменения условий выделения и существования водных окислов железа; за счет смесей ферригидрита и гетита могут формироваться турьиты. В зонах окисления сульфидных месторождений окислы железа, образовавшиеся в сильно кислых растворах (рН < 3), при выветривании его сульфидов обычно представлены гетитом.

Эксперименты с абиотическими системами недостаточны для заключений о генезисе окислов железа в зоне гипергенеза, где важнейшим фактором окисления железа является деятельность железобактерий. В очень кислых сульфатных водах в присутствии железобактерий скорость окисления железа может возрасти в 5–10 раз и более (Ляликова, 1970; Singer, Stumm, 1970). В таких водах наибольшую роль в окислении  $Fe^{2+}$  играют бактерии *Thiobacillus ferrooxidans*; в карбонатной среде их активность резко подавляется (Ляликова,

1970). В растворах с близкой к нейтральной до слабо щелочной реакцией весьма обычны железобактерии *Leptothrix*, *Gallionella* и *Toxothrix*, резко ускоряющие окисление  $Fe^{2+}$  с образованием ферригидрита.

Очевидно, что ферригидрит, образующийся при процессах гипергенеза и попадающий в бассейны седиментации, может играть важную роль в формировании гематитовых железных руд и служить исходным веществом для гематита осадочных пород.

В. Альбрехт (Albrecht, 1929) пришел к заключению, что экспериментальные данные об условиях образования окислов железа служат хорошей иллюстрацией теории Габера. Ее сущность заключается в том, что главным фактором, определяющим образование аморфных или кристаллических окислов железа, является соотношение скорости накопления продукта реакции и скорости его кристаллизации; если скорость накопления превышает скорость кристаллизации, то образуются аморфные вещества. Вместе с тем данные опытов по синтезу окислов железа иллюстрируют закон Оствальда, согласно которому при всех процессах не сразу достигается наиболее устойчивое состояние, а сначала наступает ближайшее или из числа возможных состояний, наименее устойчивое.

Превращения ферригидрита в гётит. Изучение изменений, которые испытывает свежесажженная водная рентгеноаморфная окись железа при старении в щелочных растворах, проводилось различными авторами. И. Бём (Böhm, 1925) показал, что это вещество при нагревании в растворе KOH дает гётит. По Х. Торно и А. Краузе (Торно, Краузе, 1933; Краузе, 1934), указанное превращение протекает при температуре  $20^{\circ}$  в растворах KOH и NaOH с концентрацией 0,01 N (pH 12) - 3,5 N (pH около 14). В сильно щелочных растворах ферригидроокись подвергается растворению, из растворов выпадает гётит, устойчивый даже при очень высоких концентрациях щелочей.

По Х. Ленгевайлеру с соавторами (Lengeweiler et al., 1961), растворимость водной аморфной окиси железа особенно значительна при pH более 10. В растворах с высокой щелочностью растворимость гётита в 100-1000 раз меньше растворимости водной рентгеноаморфной окиси железа (ферригидрита). Согласно А. Краузе и Б. Никлевски (Краузе, Nicklewski, 1938), превращению ферригидроокиси в гётит в щелочных растворах препятствует наличие NaCl. В водах рек, озер и океанов с течением времени ферригидрит должен самопроизвольно переходить в гематит.

Опыты Торно и Краузе с рентгеноаморфной водной окисью железа были проведены до установления понятия о ферригидрите как минерале, дающем определенную дифракционную картину; поэтому нам представилось целесообразным экспериментально изучить изменения окислов железа, соответствие которых ферригидриту доказано методом дифракции электронов, в растворах с различными значениями pH. Оказалось, что в щелочных растворах ферригидрит переходит в гётит при комнатной температуре только при высокой концентрации



Таблица 13

Результаты опытов по обработке ферригидрита растворами солей  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и Al

Исходное вещество	Растворы	Конечные продукты
Ферригидрит из Белоусовского и Ленинградского месторождений	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , pH < 7	Гётит
	То же	То же
	$\text{Fe}^{2+}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; pH 4,35	"
	То же, pH 5,75	"
	$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ; 800 мг/л Fe; pH < 7	"
Ферригидрит из Белоусовского месторождения	$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ; 40 мг/л Fe; pH < 7	"
	$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ; 80 мг/л Fe; pH 6	"
	$\text{FeSO}_4(0,1\text{N})$ ; pH 4,1	"
Синтезированный ферригидрит	$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ; 800 мг/л; pH < 7	"
	$\text{Fe}^{3+}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; pH 2,8	"
Ферригидрит из Белоусовского месторождения	$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; pH 3,45	Ферригидрит
	То же, pH 3	Гётит+ферригидрит
Синтезированный ферригидрит	То же, pH 3	То же

ионов OH (при pH > 11). Повышенное содержание кремнезема тор-мозит этот процесс. В растворах с pH < 3 ферригидрит при комнатной температуре превращается в гётит (фиг. 8).

Для выяснения влияния ионов двухвалентного и трехвалентного железа на ферригидрит нами была проведена серия экспериментов при комнатной температуре. Среднее время одного эксперимента составляло 15 дней. Его увеличение до 2 месяцев не меняло результатов. В качестве реагентов использованы растворы железного купороса, соли Мора, бикарбоната  $\text{Fe}^{2+}$ , железо-аммонийных квасцов и алюмо-аммонийных квасцов (табл. 13).

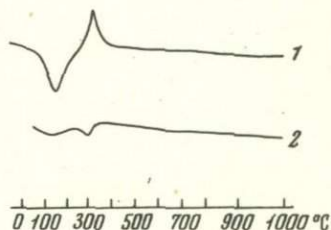
После обработки растворами солей  $\text{Fe}^{2+}$  с pH < 7 ферригидрит полностью или почти полностью переходит в гётит; последний устанавливается не только по картинам дифракции электронов, но и по порошковым рентгенограммам. Характерные для природного ферригидрита очертания агрегатов резко не изменялись, но в их краевых частях стали отчетливо различимыми удлиненные кристаллиты (фиг. 9).



По синтезированному ферригидриту образовались удлиненные кристаллики гётита и их сростки (фиг. 10). Помимо электронограмм ферригидрит и гётит по ферригидриту резко отличаются по кривым нагревания (фиг. 11). В растворах солей алюминия при рН, недостаточных для растворения ферригидрита, его превращение в гётит не происходит.

Превращение свежесаженного геля водной окиси железа, полученного действием аммиака из раствора  $\text{FeCl}_3$ , в гётит, при обработке подогретым раствором железного купороса, было впервые отмечено Х. Ничманом (Nitschmann, 1938). Хотя данные о природе

Фиг. 11. Кривые нагревания синтезированного ферригидрита (верхняя кривая) и гётита по нему



кристаллической фазы исходного геля в работе Ничмана отсутствуют, соответствие этого геля ферригидриту весьма вероятно. В. Файткнехт и В. Михаэлис (Feitknecht, Michaelis, 1962) установили полное превращение в гётит рентгеноаморфной ферригидроокиси, выделившейся при  $\text{pH} > 4$  из раствора перхлората  $\text{Fe}^{3+}$  под действием растворов с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ; соответствие исходной водной окиси железа ферригидриту вероятно и в этом случае.

Как следует из наших экспериментов, превращение ферригидрита в гётит под действием ионов  $\text{Fe}^{2+}$  возможно в умеренно кислых растворах, так как в слабокислых и щелочных растворах  $\text{Fe}^{2+}$  дает  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Причиной различного воздействия на ферригидрит водных растворов солей  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  следует считать различную природу ионов железа в них. В отличие от двухвалентного железа, которое в водных растворах содержится в виде ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , трехвалентное железо обычно образует ионы — гидроксикомплексы, например  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ . Только при очень низких значениях рН и концентрации железа, недостаточной для выпадения его водной окиси, в растворах имеются ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (Fuerstenau et al., 1965; O'Melia, Stumm, 1967). Поэтому в растворах солей трехвалентного железа с  $\text{pH} > 3$  превращение ферригидрита в гётит не происходит. Часть  $\text{Fe}^{2+}$ , вызывающего преобразование ферригидрита в гётит, не подвергается окислению и сохраняется в гётите. Вхождение  $\text{Fe}^{2+}$  в структуру гётита в небольших количествах кристаллохимически возможно. Содержание  $\text{FeO}$  в природных гётитах указывается рядом авторов. По нашим данным, в образцах гётита из Минералогического музея АН СССР содержится

следующие количества  $\text{FeO}$ : Корнуэлл – 0,46%, Саксония – 0,42%.  
Вог-Озеро в Карелии – 0,80%.

В растворах кислот и щелочей переход ферригидрита в гётит представляет процесс растворения неустойчивой фазы с последующим выделением из раствора устойчивого при тех же условиях вещества. Превращение ферригидрита в гётит в растворах с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  следует объяснить неустойчивостью ферригидрита после вхождения в него этих ионов, что служит причиной его распада с кристаллизацией из раствора устойчивой фазы – гётита.

Если переход ферригидрита в гематит представляет нормальный процесс перегруппировки атомов в веществе при старении коллоидного осадка, то образование гётита за счет ферригидрита в сильно щелочных растворах и при воздействии ионов  $\text{Fe}^{2+}$  является результатом химического воздействия на исходное вещество ("принудительное" старение, по Х. Торно и А. Краузе).

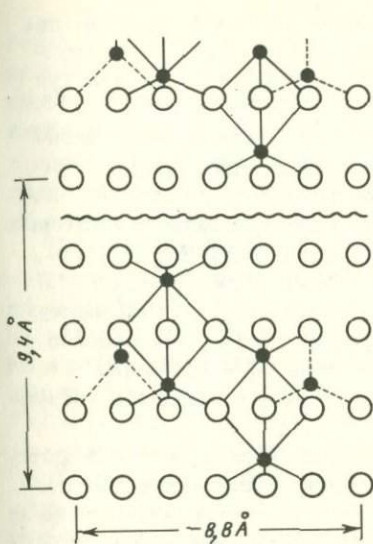
При нагревании пучком электронов гётит по ферригидриту переходит в гематит, а затем – в магнетит (фиг. 12); наиболее быстро происходит превращение в гематит гётита, агрегаты которого состоят из очень мелких частиц.

#### СТРУКТУРА ФЕРРИГИДРИТА, ЕЕ ФОРМИРОВАНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИИ

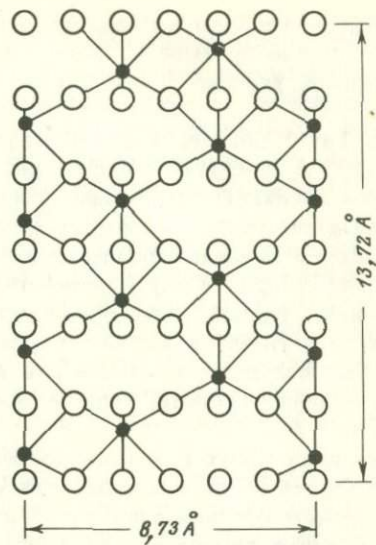
В результате интерпретации дифракционных картин, приняв во внимание данные о химическом составе и удельном весе, К. Тау и У. Брэдли (Towe, Bradley, 1967) предложили гематитоподобную модель структуры исследованной ими фазы, тождественной природному ферригидриту. Схемы структур ферригидрита (фазы Тау-Брэдли) и гематита в проекциях на плоскость (1120) по Тау и Брэдли приведены на фиг. 13–15.

В ферригидрите, в отличие от гематита, позиции железа частично вакантны, а период повторяемости охватывает не 6, как в гематите, а 4 слоя гексагональной анионной упаковки; соответственно ферригидрит и гематит характеризуются параметрами элементарной ячейки:  $a = 5,08$  и  $5,028$ ,  $c = 9,4$  и  $13,74$  Å. В четырех последовательных слоях периода повторяемости доли заселенных  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдров составляют  $2/3$ ,  $1/3$ ,  $1/3$ ,  $1/3$  (дефицит железа). Блоки из четырех слоев атомов кислорода беспорядочно смещены на величины, кратные  $1/3$  вектора  $[120]$  гексагональной решетки. Вследствие этого узлы  $10|$  и  $20|$  в обратной решетке сливаются в непрерывные линии и могут очень слабо проявиться как диффузные полосы в дифракционной картине. В соответствии с ИК-спектрами и данными ДТА предположено, что вершины октаэдров занимают атомы кислорода и молекулы воды.

На схеме структуры ферригидрита (фиг. 13) волнистой линией показаны плоскости латеральных смещений; на этих плоскостях, согласно Тау и Брэдли, находятся атомы Fe и протоны, не входящие в молекулы воды. По аналогии с гематитом допускается, что



Фиг. 13.



Фиг. 15.

Фиг. 13. Схема структуры ферригидрита в проекции на плоскость  $11\bar{2}0$

Черные кружки – железо, белые – кислород. По Тау и Брэдли

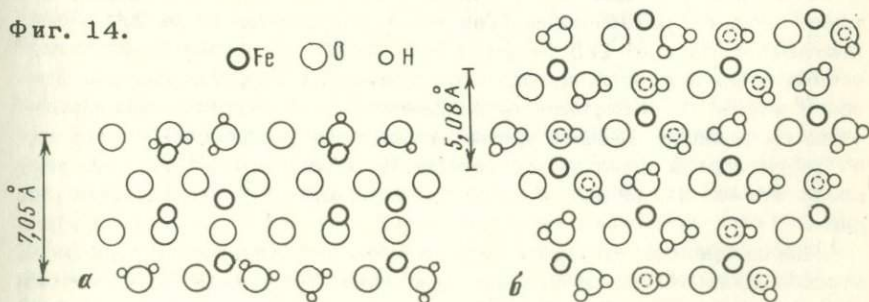
Фиг. 14. Схема структуры гематита в проекции на плоскость  $(11\bar{2}0)$

Черные кружки – железо, белые – кислород. По Тау и Брэдли

Фиг. 15. Схемы расположения атомов  $Fe_2O_3$  и молекул  $H_2O$

а – Fe в плоскости  $(11\bar{2}0)$ ; б – O и  $H_2O$  под этой плоскостью, Крупные кружки – атомы кислорода, средние – железа; мелкие – протоны (предполагаемые позиции). По Тау и Брэдли

Фиг. 14.





некоторые октаэдры последовательных слоев (но не более, чем два на период повторяемости) могут иметь общие грани. В структурных схемах указана ориентировка положительных полюсов молекул воды.

По Тау и Брэдли, формула искусственного аналога ферригидрита  $-2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ ). Согласно фиг. 13-14, этой формуле отвечает чередование в направлении оси  $c$  плоскостей, заселенных атомами и молекулами, относительные количества которых выражаются последовательностью:  $-2\text{H}_2\text{O}, 10-1\text{Fe}-3\text{O}-2\text{Fe}-3\text{O}-1\text{Fe}-2\text{H}_2\text{O}, 10-1\text{Fe}, \text{H}$ . чему соответствует формула  $11\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Предполагается, что такая структура образуется по механизму, описанному П. Хсу и Т. Бейтсом (Hsu, Bates, 1964) для окислов алюминия как последовательность конденсаций Al - октаэдров в гексагональные кольца, колец - в слои, слоев - в каркасные структуры.

Эти идеи могут служить хорошей основой для объяснения свойств ферригидрита и его сопоставления с другими окислами железа по структурным особенностям. В то же время следует иметь в виду, что исходные дифракционные данные для ферригидрита являются весьма ограниченными; поэтому описанная модель структуры может считаться гипотетической, а не достоверно доказанной.

Реальная структура ферригидрита может обладать указанными особенностями, но может и отличаться в деталях. Кроме того в изложенной выше концепции структуры ферригидрита имеются некоторые неясности. Прежде всего это касается допущения наличия Fe - октаэдров, имеющих общие грани, если слои, 2/3 октаэдров которых заселены по гематитовому мотиву, могут окаймляться слоями, 1/3 октаэдров которых заселены по антигематитовому мотиву так, что октаэдры последовательных слоев имеют только общие вершины. В каждую вершину Fe - октаэдров, расположенную на границе между слоем, заселенным на 2/3 и слоем, заселенным на 1/3, сходятся три Fe - октаэдра, и на нее приходится от них суммарная валентность 3/2. В этих вершинах октаэдров размещены атомы кислорода и их валентности недонасыщены на 1/2. В других вершинах Fe - октаэдров (на границах между двумя слоями, заселенными на 1/3), сходятся 2 Fe - октаэдра и в этом отношении все такие вершины равноправны. Так как они занимаются на 2/3 молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и на 1/3 атомами кислорода, то остается неясным, почему и по какому принципу это осуществляется, так как валентности кислорода в первых перенасыщены, а во вторых - недонасыщены на единицу. Весьма примечателен факт реализации в структуре ферригидрита периода повторяемости в четыре слоя плотной упаковки атомов кислорода, но описанная модель этому объяснения не дает.

Можно представить схему формирования структуры ферригидрита, которая приводит к объяснению причинной обусловленности периода в четыре слоя плотной упаковки атомов кислорода, исключая неравноценность атомов кислорода в балансе валентностей. Аналогично

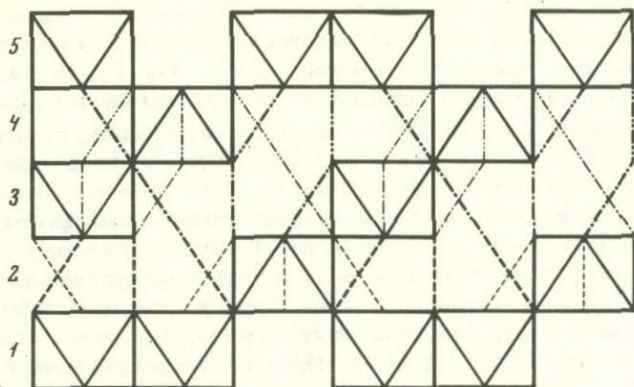
тому, как это было предположено для гидроокислов алюминия, в среде кристаллизации сначала формируются отдельные октаэдрические группы молекул  $H_2O$  вокруг катионов  $Fe^{3+}$ . Эти  $Fe$ -октаэдры, соединяясь ребрами, сначала образуют гексагональные кольца, которые, в свою очередь, конденсируются во фрагменты слоев, заселенных атомами железа по гематитовому закону. Для краткости изложения их можно обозначить как слои "2/3".

На следующей стадии, когда процесс конденсации продолжается в третьем измерении, дополнительные  $Fe$ -октаэдры вероятнее всего примкнут к пустым октаэдрам в середине гексагональных колец по обе стороны от двумерных слоев, образуя два слоя, заселенные по антигематитовому (карбонатному) закону, которые можно обозначить как слои "1/3". В итоге образуются трехэтажные слои "1/3-2/3-1/3", в некотором роде представляющие собой однозначные построенные структурные единицы.

В зависимости от концентрации атомов  $Fe$  и скорости кристаллизации трехэтажные структурные единицы могут подвергнуться дальнейшей конденсации, образуя различные трехмерные структуры. Для удобства эти структуры целесообразно описывать в ячейке с прямоугольным основанием  $a, b=a\sqrt{3}$ .

Если структурные единицы соединяются через промежуточные единичные  $Fe$ -октаэдры, которые тоже образуют слои "1/3", то возникает структура с периодом повторяемости в 4 слоя "1/3 - 2/3 - 1/3 - 1/3 - 1/3 - 2/3 - 1/3". Существуют две возможности размещения  $Fe$ -октаэдров промежуточного слоя "1/3" относительно каждого из двух смежных с ним трехэтажных слоев, при которых они соединяются через общие вершины. В результате трехэтажные слои должны быть беспорядочно смещены друг относительно друга в направлении оси  $b$  ортогональной ячейки на величины, кратные  $b/3$  ( $b \approx 8,9 \text{ \AA}$ ). В дифракционной картине могут иметься отдельные рефлексы лишь с  $k=3n$  (или с  $k-h=3n$  при выборе гексагональной ячейки). Отношение  $Fe/O=5/12$  соответствует фазе Тау-Брэдли или ферригидриту, а описанный процесс соответствует вероятной картине формирования структуры ферригидрита. Как уже отмечалось (см. также фиг. 16 и 17), все вершины октаэдров в плоскости, разделяющей слои "1/3" и "2/3", являются общими для трех, а в плоскости между слоями "1/3" и "1/3" - для двух  $Fe$ -октаэдров. В первых не хватает 1/2, а во вторых - единицы положительной валентности. Нет никаких оснований предполагать, что предпочтительно вокруг одних атомов  $O$  имеются группы  $H_2O$  (остальные без  $H$ ). В такой структуре не может быть также и отдельных групп  $OH$ . В принципе каждый протон  $H^+$  должен находиться в одинаковом соотношении с двумя атомами кислорода. Указанный дефицит валентности может быть компенсирован за счет протонов, располагающихся в антигематитовых слоях на отрезках, которые соединяют пары атомов кислорода последовательных слоев, так что каждый протон принадлежит двум атомам кислорода. Эти отрезки легко устанавливаются, если проводить их от каждой вершины  $Fe$ -

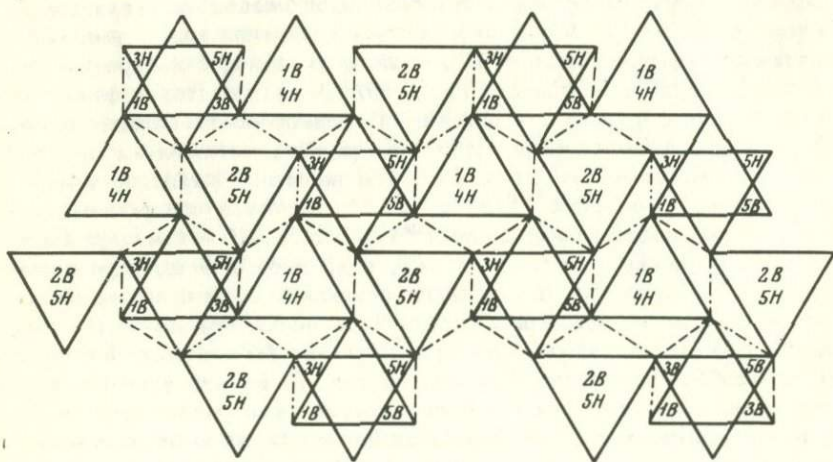




Фиг. 16. Схема расположения слоев  $\text{FeO}_6$ -октаэдров в ферригидрите (вид вдоль оси  $a$ )

октаэдра антигематитового слоя к вершинам соседнего слоя так, чтобы они не совпадали с собственными ребрами  $\text{Fe}$ -октаэдра; на фиг. 17 отрезки, указанные жирными и тонкими пунктирными линиями (в зависимости от их положения по отношению к плоскости чертежа), примыкают только с одной стороны к атомам кислорода первого типа и с двух сторон — к атомам другого типа.

Нет никаких критериев, которые бы позволили относить тот или иной протон преимущественно к одному или другому кислородному атому. От одного гематитового слоя "2/3" к другому тянутся как бы цепочки  $\text{O}-\text{H}-\text{O}-\text{H}-\text{O}-\text{H}-\text{O}$ , соответствующие радикалу  $(\text{O}_4\text{H}_3)$ .



Фиг. 17. Схема расположения  $\text{FeO}_6$ -октаэдров в ферригидрите (вид вдоль оси  $c$ )



Для всей структуры характерна послышная последовательность атомов: 3O-2Fe-3O-1Fe, 3H-3O-1Fe, 3H-3O-1Fe, 3H-3O-2Fe. В связи с этим формулу ферригидрита можно написать в виде  $Fe_5(O_4H_3)_3$ . Теоретические характеристики ферригидрита, отвечающие этой структуре:  $d_{110} = 2,54$ ,  $d_{113} = 1,98 \text{ \AA}$ ,  $a = 5,08$ ,  $c = 9,48 \text{ \AA}$ ;  $Z = 1$ ; уд.вес - 3,80.

Если структурные единицы примыкают друг к другу непосредственно без промежуточных слоев, то возникает последовательность слоев "1/3-2/3-1/3-1/3-2/3..." Распределение атомов Fe по слоям соответствует периоду в 3 слоя, но так как последовательные слои "2/3" в соответствии с гексагональной упаковкой атомов кислорода имеют противоположные ориентировки, то истинный период повторяемости содержит 6 слоев. В такой структуре трехэтажные слои "1/3 - 2/3 - 1/3" могут быть беспорядочно смещены относительно друг друга, так как два смежных слоя могут примыкать друг к другу двумя способами. Между последовательными слоями "2/3" можно проследить цепочки O-H-O-H-O; структурная формула имеет вид  $2[Fe_4[O_3H_2]_3]_1$ .

Возможна структура, в которой трехэтажные слои уже не существуют независимо. Каждый слой "2/3" соединяется общим слоем "1/3". Соответствующая этому последовательность слоев "1/3-2/3-1/3-2/3" ... имеет период повторяемости в два слоя и формулу  $Fe_3[O_2H]_3$ . При идеальном отношении  $Fe/O = 1/2$  структура с Fe-октаэдрами, имеющими друг с другом только общие ребра и вершины, должна быть упорядоченной, а в дифракционных картинах должны иметься рефлексы с  $k \neq 3n(k-h \neq 3n)$ . В действительности это было установлено для магнитной  $\delta$ -FeOOH, исследованной нами с помощью дифракции электронов. Кроме того, встречались образцы, в электронограммах которых были рефлексы лишь с  $k=3n(k-h)=3n$ . Неупорядоченность структуры, которой это обусловлено, может быть связана только с распределением заселенных Fe-октаэдров. Можно себе представить, что каждый слой имеет промежуточную степень заселения атомами Fe - в среднем 1/2. Но следует иметь в виду, что любое небольшое отклонение от отношения  $Fe/O = 1/2$  должно привести к неупорядоченному распределению атомов Fe по октаэдрам и наблюдаемая неупорядоченность скорее всего является результатом того, что отношение  $Fe/O$  не строго равно 1/2.

Важно подчеркнуть, что данная структура в отличие от описанных выше не получается в результате конденсации трехэтажных слоев, а должна возникнуть в результате независимого процесса кристаллизации. В связи с тем, что указанная упорядоченная структура неравномерно заселена атомами железа в смежных слоях и поэтому неоднородна, при отношении  $Fe/O = 1/2$  могут существовать более выгодные с точки зрения однородности структуры - гётитовая и лепидокрокитовая. Они предпочтительно и образуются при более медленном процессе кристаллизации.

При отношении  $Fe/O > 1/2$  уже невозможно избежать того, чтобы некоторые октаэдры не имели общих граней, а это должно приводить

к возникновению фрагментов со структурой гематита - "2/3 - 2/3 - 2/3" с периодом в 6 слоев и формулой на ячейку  $Fe_{12}O_{18}$ . Наличие у смежных Fe - октаэдров общих граней в этой структуре компенсируется смещениями атомов Fe из центров октаэдров и равномерным распределением этих атомов.

Рассматривая всю последовательность перечисленных структур, можно допустить, что и при отношениях  $Fe/O < 2/3$  в структурах действуют два противоположных фактора: предпочтительность отсутствия общих граней у Fe - октаэдров и тенденция к равномерному распределению атомов железа по октаэдрам. При значениях  $Fe/O < 2/3$  возможно возникновение в результате перераспределения атомов Fe по октаэдрам гематитоподобных (псевдогематитовых) структур, где также один обязательно пустой октаэдр чередуется с двумя, но уже не полностью, а частично заселенными Fe - октаэдрами. Поэтому естественной представляется следующая последовательность структур: протоферригидрит → ферригидрит-псевдогематит → гематит. Она согласуется с наблюдаемыми в действительности преобразованиями окислов железа при старении исходных протоферригидрита - ферригидрита.

Преобразование ферригидрита в гётит, помимо изменения отношения  $Fe/O$ , требует еще фундаментального перераспределения атомов Fe, по структурным положениям. Хотя кристаллохимически структура гётита, в которой Fe - октаэдры соединяются только ребрами и вершинами и равномерно распределены по всем слоям гексагональной упаковки, вполне оправдана, ее образование за счет ферригидрита требует активного вмешательства внешних факторов. Поэтому гётит образуется в результате полного растворения ферригидрита и кристаллизации заново из раствора.

Преобразование ферригидрита в гётит после его обработки растворами солей  $Fe^{2+}$  можно расценивать как свидетельство того, что ионы  $Fe^{2+}$  играют роль активного агента, их проникновение в структуру и окисление стимулирует существенное перераспределение  $Fe^{3+}$  по октаэдрам с образованием сдвоенных лент октаэдров, закономерно чередующихся в структуре гётита.

#### ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛЕПИДОКРОКИТА ( $\gamma$ - $FeOOH$ )

Лепидокрокит, являющийся одной из модификаций  $FeOOH$ , в сравнении с другой модификацией того же состава - гётитом ( $\alpha$ - $FeOOH$ ) является значительно менее распространенным гипергенным минералом железа, но местами встречается в значительных количествах. Ниже приводятся уточненные на основании экспериментальных исследований представления о генезисе лепидокрокита. В дальнейшем изложении под названием лепидокрокита фигурируют как собственно лепидокрокит, так и гидролепидокрокит.



## Возникновение лепидокрокита в искусственных условиях

Наиболее простой способ получения лепидокрокита — окисление  $Fe^{2+}$  кислородом воздуха в растворе солей  $Fe^{2+}$  или в суспензиях  $Fe(OH)_2$  и  $FeCO_3$  (Krause, 1934; Nitschmann, 1938, Gheith, 1952; Schwertmann, 1959). Опыты по синтезу водных окислов железа, проведенные различными авторами, позволили установить, что медленное течение реакций окисления  $Fe^{2+}$ , содержащегося в растворимых соединениях, а также в  $Fe(OH)_2$  и  $FeCO_3$ , приводят к образованию лепидокрокита, продуктом быстро протекающего окисления  $Fe^{2+}$  является гётит (Schikott, 1930; Krause, Kostrzewa, 1970). В. Альбрехт (Albrecht, 1929) и О. Глемзер (Glemser, 1938) указали, что образование лепидокрокита протекает при близкой к нейтральной реакции растворов.

Получение лепидокрокита из солей  $Fe^{3+}$  с достоверностью осуществлено в двух случаях в условиях, не сопоставимых с природными. С. Гольдштауб (Goldsztaub, 1935) установил образование лепидокрокита из кристаллического  $FeOCl$ , который подвергался действию горячей воды; так как структура  $FeOCl$  и лепидокрокита одинаковы, возникновение последнего следует рассматривать как топотактическую реакцию. В. Файткнехт и В. Михаэлис (Feitknecht, Michaelis, 1962) нашли, что лепидокрокит в небольшом количестве наряду с гётитом и рентгеноаморфной ферригидроокисью синтезируется в щелочной среде из разбавленных растворов перхлората  $Fe^{3+}$  при введении в них  $NaHCO_3$ .

Для решения вопроса об условиях образования лепидокрокита в природе авторами проведены опыты по его синтезу при комнатной температуре из различных соединений закисного железа, которые могут подвергаться воздействию кислорода в зоне гипергенеза. Полученные результаты содержатся в табл. 1–11. Они показывают, что лепидокрокит легко получается из соединений  $Fe^{2+}$  во всех случаях, когда в слабо кислых до слабо щелочных растворах окисление железа происходит с умеренной скоростью и возможно образование зеленых промежуточных продуктов (подробнее о них см. ниже). Такой характер имеют процессы окисления  $Fe^{2+}$  в растворах  $Fe(HCO_3)_2$ ,  $FeSO_4$  и свежеприготовленных  $Fe(OH)_2$  и  $FeCO_3$ ; при более медленном течении окисления закисного железа образуется магнетит (преимущественно в щелочной среде), гётит является продуктом более быстрых реакций окисления  $Fe^{2+}$ , чем лепидокрокит.

Данные химических анализов (табл. 14) указывают на отсутствие резкого различия между составом лепидокрокита и гётита, синтезированных при  $70^\circ$ . Тот и другой содержат избыток  $H_2O^+$  по отношению к формуле  $FeOOH$ .

Из растворов солей  $Fe^{3+}$  в условиях, сопоставимых с природными, лепидокрокит не получен.

Окисление  $Fe^{2+}$  в природе резко усиливается вследствие деятельности железобактерий. Один из их представителей *Thiobacillus ferrooxidans* активен в кислых сульфатных водах при оптимальных значе-



Таблица 14

Состав лепидокрокита и гётита, полученных при 70°  
из раствора  $Fe(HCO_3)_2$

Компоненты	Лепидокрокит		Гётит	
	%	мол. кол.	%	мол.кол.
$Fe_2O_3$	81,78	0,511	82,76	0,518
$FeO$	1,64	0,023	2,50	0,035
$H_2O^+$	9,81	0,545	11,64	0,647
$H_2O^-$	5,14	0,285	2,11	0,117
Молекулярное отношение $H_2O^+ : Fe_2O_3$	1,10:1,00		1,25:1,00	

Аналитики О.Г. Унанова, Р.Л. Телешова

ниях pH 1,8–3,5; однако в столь кислых растворах образование лепидокрокита невозможно. В растворах с pH около 7 активны железобактерии *Gallionella*, *Leptothrix*, *Toxothrix*; при их участии окисление железа идет настолько быстро, что образуется ферригидрит.

А. Краузе и А. Борковска (Krause, Borkowska, 1963<sub>1,2</sub>) указали, что образование лепидокрокита за счет  $Fe(OH)_2$  не имеет места, если окисление  $Fe^{2+}$  происходит в слабо кислых растворах, содержащих ионы  $PO_4^{3-}$ ; такое же действие, по данным А. Краузе и И. Лезуховска (Krause, Lezuchowska, 1958), оказывает в слабо кислых растворах кремнезем. В том и другом случаях названные авторы получили вместо лепидокрокита рентгеноаморфную водную окись. По данным наших экспериментов, образование лепидокрокита не происходит при окислении  $Fe^{2+}$ , содержащегося в  $FeCO_3$ ,  $Fe(HCO_3)_2$ ,  $FeSO_4$  и  $FeCl_2$ , если раствор (кислый и щелочной) содержит кремнезем; аналогичное действие в щелочных растворах оказывает Al (в существенных количествах).

Наиболее благоприятные условия для образования лепидокрокита в природе создаются при гипергенном изменении сидерита и других железистых карбонатов, когда железо переходит в растворы в виде  $Fe(HCO_3)_2$ . Из таких растворов с невысоким содержанием  $Fe^{2+}$  и тем или иным количеством углекислоты, как правило, выделяется лепидокрокит, тогда как в более концентрированных растворах  $Fe(HCO_3)_2$ , в которых окисление  $Fe^{2+}$  идет быстрее, синтезируется гётит. Следовательно, очень медленная циркуляция растворов, содержащих значительное количество необходимой для растворения  $FeCO_3$  углекислоты, благоприятна для образования гётита, а их бо-

лее быстрое перемещение или пониженное содержание  $\text{CO}_2$  благоприятны для синтеза лепидокрокита за счет сидерита.

Весьма важным фактором, благоприятствующим образованию лепидокрокита при изменении сидерита под действием растворов, содержащих небольшие количества кислорода, является практическое отсутствие в них значительных количеств ингибиторов образования лепидокрокита — кремнезема и алюминия (в щелочной среде). В их присутствии при абиогенном окислении железа образуется ферригидрит, который с течением времени переходит в гематит. Активность окисляющих железо бактерий также приводит к образованию ферригидрита и создает важные препятствия для образования лепидокрокита.

Возможно также образование лепидокрокита за счет природной гидрозакаиси железа — амакинита. По данным И.Т. Козлова и П.П. Левшова (1962), которые обнаружили амакинит в кимберлитовой трубке "Удачная" на глубине 300 м, этот минерал крайне неустоек и на поверхности штуфов в течение нескольких дней появляются ржаво-бурые корочки. Образец серпентина с амакинитом, хранящийся в Минералогическом музее АН СССР им. А.Е. Ферсмана, через несколько лет оказался покрытым пленками и бугорками бурой водной окиси железа, характеризующейся дифракционной картиной лепидокрокита. В электронномикроскопических препаратах наблюдаются характерные для лепидокрокита агрегаты (фиг. 18). Влага, пропитывающая образец с амакинитом, слабо кислая (рН около 5).

При выветривании сульфидов железа генерируются кислые сульфатные растворы, в которых лепидокрокит обычно не образуется. Однако в специфических условиях, когда серная кислота нейтрализуется карбонатами (например, кальцитом), возникновение лепидокрокита оказывается возможным.

Образование за счет соединений двухвалентного железа объясняет содержание  $\text{FeO}$  во многих лепидокрокитах. По нашим данным, в лепидокрокитах СССР оно составляет: Сысертский район — 0,47%, Билимбаевская дача — 0,26%, Сосновское месторождение — 0,14%, Макарьевский рудник — 0,18%, Тульский район — 0,18—0,20%. Лепидокрокит из Истона в Пенсильвании (США) содержит 1,47%  $\text{FeO}$  (Gordon, 1922). По К. Дельтеру (Doelter, 1926), в некоторых лепидокрокитах содержание  $\text{FeO}$  превышает 2%.

Возникновение лепидокрокита является характерным процессом при ржавлении железа (Yoshioka, 1949; Marti, 1963; Hiller, 1966; Keller, 1967). Как отметил И. Хиллер, в лабораторных условиях свежая водная окись железа, образовавшаяся на поверхности образца стали, дала дифракционную картину лепидокрокита; по истечении 23 дней была получена порошкограмма с рефлексами лепидокрокита и наиболее интенсивным рефлексом гётита ( $4,18 \text{ \AA}$ ), а по прошествии 49 дней на порошкограмме ржавчины, помимо рефлексов лепидокрокита, имелись все рефлексы гётита. Очевидно, в начальную стадию ржавления, когда окисление протекало медленно, образовался лепидокрокит, а позже при более быстром течении окисления — гётит.



## Кристаллохимическое истолкование образования лепидокрокита

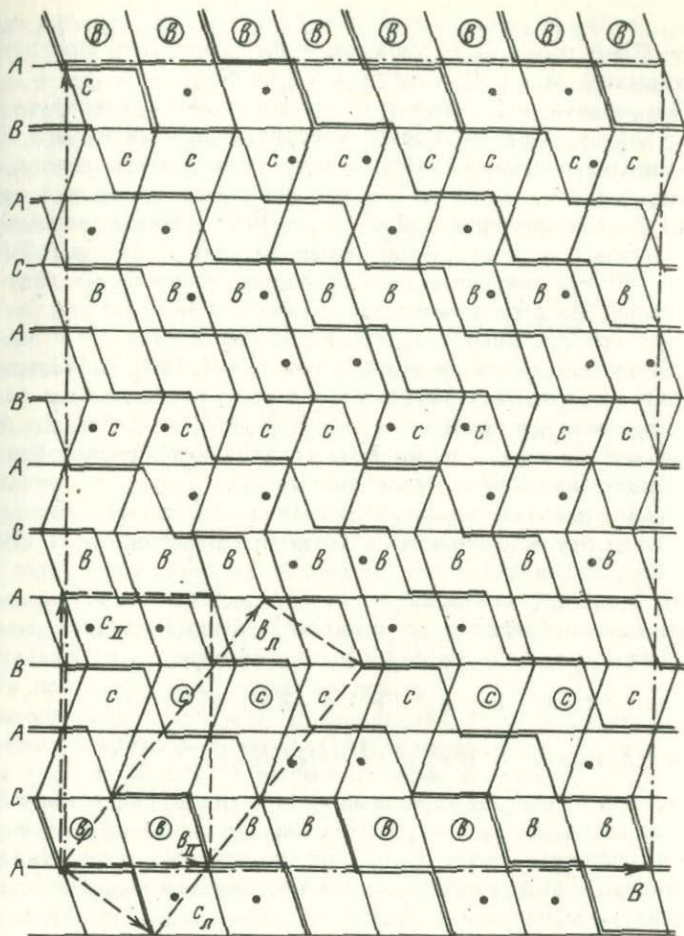
Основы правильного понимания условий возникновения лепидокрокита созданы исследованиями Г. Шикорра (Schikorr, 1930). Этот автор пришел к заключению, что лепидокрокит образуется в тех случаях, когда окисление  $Fe^{2+}$  сначала приводит к образованию зеленых продуктов, содержащих  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ; в противоположность этому при образовании гётита  $Fe^{2+}$  переходит в  $Fe^{3+}$  без образования зеленых промежуточных соединений. По В. Файткнехту (Feitknecht, 1959), эти соединения несколько менее растворимы, чем  $Fe(OH)_2$ , но также нестойки в кислых растворах. По составу это водные окислы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

В. Файткнехт и Г. Келлер (Feitknecht, Keller, 1950) показали, что при содержании  $Fe^{3+}$  в  $Fe(OH)_2$  около 10% структура этого вещества сохраняется, окраска остается зеленой при содержании 50% и более  $Fe^{3+}$ .

Как следует из экспериментальных данных, возникновение зеленых промежуточных продуктов характерно для всех случаев образования лепидокрокита из соединений  $Fe^{2+}$ . В литературе эти зеленые продукты фигурируют также под названием "зеленых ржавчин", в данной работе для них употребляется название протолепидокрокиты (ПЛ). Представление о возникновении лепидокрокита через стадию зеленых промежуточных продуктов было принято рядом авторов (Baudisch, Albrecht, 1932; Feitknecht, Keller, 1950). Его значение для истолкования экспериментальных данных резко усилилось, когда было осуществлено структурное изучение ПЛ (Bernal et al., 1952; Dasgupta, Maskay, 1959; Dasgupta, 1961). Оказалось, что структура лепидокрокита выводится из структур ПЛ путем сравнительно простой перестановки атомов. Поэтому можно считать, что образование лепидокрокита имеет топотактический характер.

ПЛ характеризуются гексагональными решетками, у которых период  $a$  ( $\approx 3,2 \text{ \AA}$ ) близок к длине ребра в основании октаэдра  $Fe-O, H$ , а период  $c$  приблизительно равен целому числу толщин плотно упакованных слоев (O, OH). Отсюда следует, что ПЛ должны характеризоваться послынным заселением октаэдрических положений плотной упаковки (O, OH). На основе общих кристаллохимических данных (например, малой вероятности общих граней октаэдров) предложены (Bernal et al., 1952; Dasgupta, Maskay, 1959) теоретические модели структуры для периодов в 2, 3, 4, 6 и 9 слоев плотнейшей упаковки и составов  $AO, AO_2, A_2O_3$ , где под А подразумеваются  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , под O — O и OH. При правильной форме октаэдров доля периода  $c$ , приходящаяся на 1 слой, составляет  $0,817 a$  ( $a = 3,16 \cdot \frac{8}{9} \text{ \AA}$ ) (Dasgupta, 1961). Эти модели описываются последовательностью букв, обозначающих положения плотнейшей упаковки: A, B, C для O, OH и  $a, b, c$  — для Fe. Октаэдрическим слоям без катионов соответствует знак "-". Следует отметить, что некоторые модели представляются маловероятными, так как в них чередуются подряд 2 пустых слоя октаэдров.





Фиг. 19. Современный мотив структур протолепидокрокита II и лепидокрокита

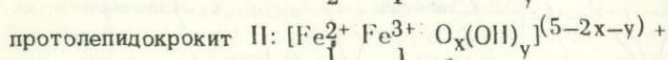
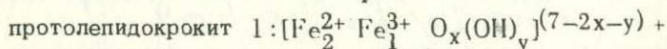
Экспериментально получены два протолепидокрокита с периодами  $c = 22-24 \text{ \AA}$  и  $c \sim 11 \text{ \AA}$ , которые нами условно обозначены ПЛ- I и ПЛ- II; они соответственно характеризуются периодами в 9 и 4 слоя плотнейшей упаковки кислорода. Для моделей девяти- и четырехслойных ПЛ характерны слои, упакованные как по кубическому, так и по гексагональному закону, что сближает структуры ПЛ со структурой  $\gamma\text{-FeOOH}$ . ПЛ- II имеет больше элементов структурного сходства с  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Обе структуры отвечают составу  $\text{AO}_2$ , в каждой из них имеются участки с укладкой октаэдров по кубическому закону. Близость структур ПЛ- II и  $\gamma\text{-FeOOH}$  выражается в том, что совместный мотив обеих структур в проекции на плотность  $(10\bar{1}0)$  у ПЛ- II и  $(100)$  у  $\gamma\text{-FeOOH}$  (фиг. 19) имеет элементарную ячейку с

$\vec{A} = \vec{a}_{II} = a_{II}$ ;  $\vec{B} = 4\vec{b}_{II} = 4\vec{b}_{II} + 4\vec{c}_{II}$ ;  $\vec{C} = 3\vec{c}_{II} = 2\vec{b}_{II} - 4\vec{c}_{II}$ , где:  $a_{II}$ ,  $b_{II}$ ,  $c_{II}$  - параметры ПЛ-II,  $a_{II}$ ,  $b_{II}$ ,  $c_{II}$  - параметры лепидокрокита. При длине ребра октаэдра 1:  $A = 1$ ;  $B = 1 \cdot 4\sqrt{3}$ ;  $C = 1 \cdot 4\sqrt{5}$ .

Нетрудно видеть, что переход структуры ПЛ-II в структуру  $\gamma\text{-FeOOH}$  требует лишь некоторого перераспределения атомов Fe по заселенным и пустым октаэдрам (при этом почти половина атомов железа остается на месте) и незначительных смещений атомов кислорода. Возникает характерное для  $\gamma\text{-FeOOH}$  более равномерное заселение октаэдров, чередование в направлении  $[010]$  у ПЛ-II или  $[014]$  у  $\gamma\text{-FeOOH}$  вдвоенных лент октаэдров и вдвоенных лент семивершинников. Из двух возможных структур ПЛ-II английские авторы отдают предпочтение той, в которой чередуются по 2 заселенных и по 2 пустых октаэдрических слоя  $-A-BcAbC-A-$ , но кристаллохимически более правдоподобна структура с чередованием заселенных и пустых октаэдрических слоев  $(-AcB-AbC-A)$ . Однако для геометрической картины рассматриваемого преобразования эти различия существенного значения не имеют.

По данным японских авторов (Misawa et al., 1974), отношение  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  у протолепидокрокита I и протолепидокрокита II соответственно равно 2:1 и 1:1.

Помимо осадков соединения такого же состава могут находиться в растворе в виде "зеленых комплексов", катионы которых, уравновешенные анионами  $\text{Cl}^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$ , имеют состав:



При медленном окислении железа протолепидокрокиты дают магнетит. Те же авторы показали, что непосредственным "предшественником" лепидокрокита является соединение трехвалентного железа. Такое вещество, обнаруженное нами в продуктах изменения ярозитов под действием щелочных растворов, названо феррипротолепидокрокитом. Структурно оно близко к лепидокрокиту.

В структуре лепидокрокита возможны вакантные Fe-октаэдры - результат нарушения упорядоченности структуры. Поэтому на дифракционных картинах лепидокрокитов острота, четкость и интенсивность рефлексов изменяются в гораздо более широких пределах, чем это могло бы быть обусловлено различной дисперсностью вещества. Принимая во внимание слоистый характер структуры лепидокрокита и слабые водородные связи между слоями, можно представить, что нарушения в заселении октаэдров атомами железа и замещения  $\text{O} \leftrightarrow \text{OH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  вызывают нарушения другого типа.

В качестве косвенного признака дефектности структуры лепидокрокита указывается более высокое содержание в нем избыточной против формулы  $\text{FeOOH}$  воды (Miller, 1966), которая может быть представлена дополнительными группами OH, замещающими атомы O в вершинах вакантных октаэдров. С этим допущением согласуются наблюдения, показывающие, что в отличие от гётита, лепидокро-



кит после высушивания при  $100^{\circ}$  в течение 96 часов содержит лишь 6,7%  $H_2O$  (это на 4,5% ниже теоретической величины), на порошковой диаграмме, помимо линий лепидокрокита, появляются другие (широкие) линии (Albrecht, 1929). Заслуживают также внимания данные А. Краузе (Krause, 1956) о высокой каталитической активности лепидокрокита и его способности поглощать серебро; гётит и гематит не являются катализаторами и не поглощают серебра. По-видимому, указанные особенности лепидокрокита также объясняются своеобразием его реальной структуры.

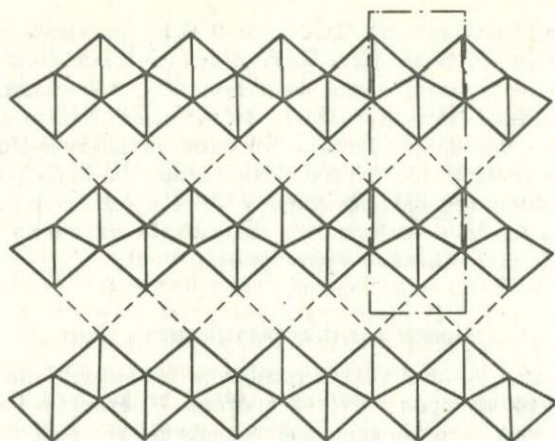
### Превращение лепидокрокита в гётит

Лепидокрокит ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) встречается в природе значительно реже, чем другой минерал того же состава — гётит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Это объясняется тем, что образование лепидокрокита возможно в значительно более узком интервале значений pH и лишь при реакциях окисления двухвалентного железа. Энергия кристаллической структуры у лепидокрокита выше, чем у гётита (Schuylenborgh, Sänger, 1949); поэтому термодинамически лепидокрокит неустойчив.

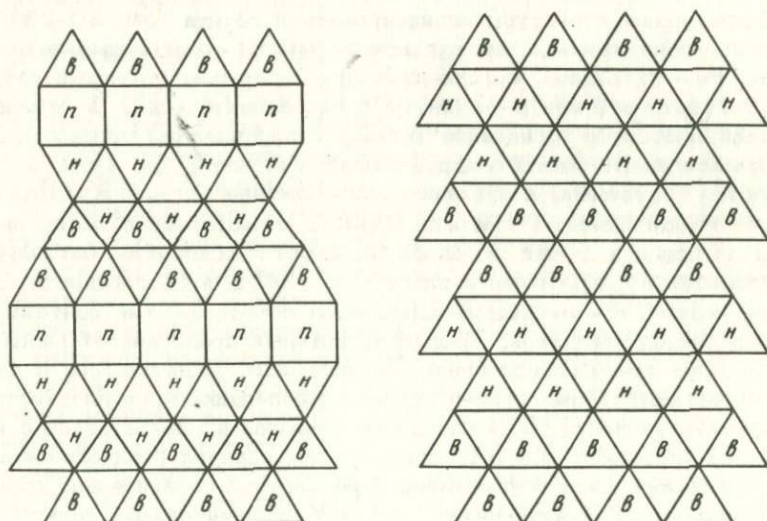
В литературе имеются указания, что с течением времени лепидокрокит переходит в устойчивый гётит. По П. Рамдору (1962), с этим переходом связано образование в кристаллах лепидокрокита мельчайших сферолитов гётита. Однако достоверные параморфозы гётита по лепидокрокиту неизвестны.

Сопоставляя структуры лепидокрокита и гётита (фиг. 20–23), нетрудно обнаружить в них сходные элементы — двоянные цепи — ленты Fe — октаэдров, соединенных друг с другом боковыми ребрами. В гётите эти ленты вытянуты в направлении оси  $c$ , а лежащие в одной плоскости основания октаэдров параллельны плоскости 100; заселенные ленты в направлениях как оси  $b$ , так и оси  $a$ , чередуются с пустыми, а взаимное расположение октаэдров соответствует гексагональной упаковке  $\text{O}_2\text{OH}$ . В лепидокроките ленты вытянуты по оси  $a$  и лежат в одной плоскости основания октаэдров приблизительно параллельны плоскости (014). В этой плоскости двоянные ленты Fe — октаэдров чередуются со двоянными лентами пустых семивершинников, каждый из которых представляет собой комбинацию тригональной призмы и пирамиды, примыкающей к одной из прямоугольных граней призмы. Перпендикулярно плоскости (014) смежные ленты Fe — октаэдров уложены в соответствии с кубической упаковкой  $\text{O}_2\text{OH}$ . В связи с этим переход лепидокрокита в гётит может быть осуществлен в результате сравнительно простого структурного преобразования за счет незначительных сдвигов лент в плоскости (041) лепидокрокита, которая становится плоскостью (100) гётита. Хотя идеальная структура лепидокрокита кристаллохимически менее выгодна, чем структура гётита, и возможно параморфное превращение первого во второй, этот процесс, по-видимому, протекает крайне медленно. Поэтому лепидокрокит существует многие миллионы лет.



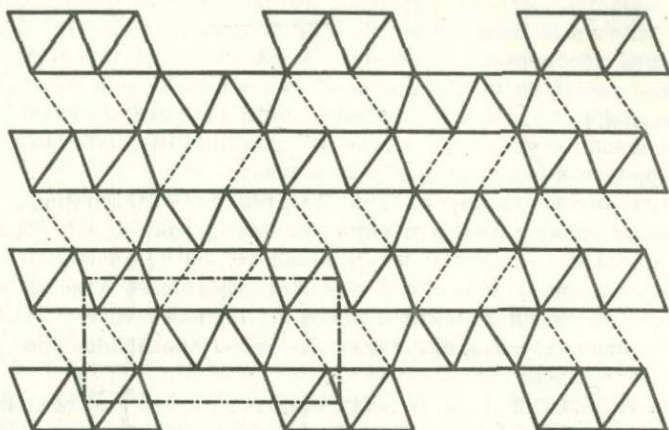


Фиг. 20. Схема структуры лепидокрокита – проекция вдоль оси  $a$ . Сплошными линиями обозначены искаженные  $\text{FeO}_6$ -октаэдры, ориентированные телесной диагональю параллельно оси  $c$  (по горизонтали) и соединенные общими ребрами и вершинами в слои, параллельные  $ac$ . Пунктиром показаны водородные связи, соединяющие вершины смежных слоев, которые лежат в одной плоскости, параллельной  $bc$  (плоскость чертежа). Штрих-пунктиром выделены периоды  $b$  (перпендикулярно слоям) и  $c$ .



Фиг. 21. Косое сечение структуры лепидокрокита. Показаны верхние ( $в$ ) и нижние ( $н$ ) грани  $\text{FeO}_6$ -октаэдров, а также прямоугольные грани промежуточных семивершинников ( $п$ )

Фиг. 22. Сечение структуры гётита вдоль граней  $\text{FeO}_6$ -октаэдров, лежащих в одной плоскости. Обозначения те же, что на фиг. 21



Фиг. 23. Схема структуры гётита - проекция вдоль оси  $c$

Сплошными линиями обозначены октаэдры, соединенные общими ребрами в двойные цепочки, которые параллельны оси  $c$  (перпендикулярна плоскости чертежа). В направлениях оси  $b$  (по горизонтали) и оси  $a$  (по вертикали) чередуются цепочки заселенных железом и пустых октаэдров. Пунктиром указаны водородные связи, стрих-пунктиром - периоды  $a, b$

Реальная структура лепидокрокита, возможно, несколько отличается от идеальной; ее особенности отражают унаследованность структуры протолепидокрокита, по которому топотактически образуется лепидокрокит. Возможно, что реальное несовершенство структуры лепидокрокита усиливается вследствие наличия в нем ряда примесей, которые захватываются при образовании минерала. По данным А. Краузе с соавторами (Krause et al., 1934), искусственный лепидокрокит, полученный при окислении из сидерита и гидрозакаиси железа, помимо 0,45-0,47% FeO содержит  $CO_2$  (до 0,5%) и  $SO_3$  (до 1%).

Рядом авторов установлено, что лепидокрокит переходит в гётит под действием нагретых растворов щелочей и растворов солей двухвалентного железа. По И. Хиллеру (Hiller, 1966), в 1 М растворе KOH это превращение осуществляется при  $70^\circ$ . В растворах железного купороса в опытах В. Ничмана (Nitschmann, 1938) при  $50-60^\circ$  превращение лепидокрокита в гётит заканчивалось через 2-3 дня, а при использовании очень тонких частиц лепидокрокита - через 1-2 часа. В 1-5%-ных растворах  $FeSO_4$  превращение шло значительно быстрее, чем в 30%-ных растворах. Хлорид  $Fe^{2+}$  действует так же, как сульфат. В одном опыте с очень разбавленной суспензией лепидокрокита установлен переход его в гётит под действием 0,5 н. раствора  $FeCl_3$ . Плохо окристаллизованный лепидокрокит превращается в гётит быстрее, чем хорошо окристаллизованный (Hiller, 1966).



Ряд экспериментов по изучению воздействия на лепидокрокит из Тросны различных соединений железа выполнен авторами. Показано, что под воздействием 1н. раствора железного купороса (рН 3,55) в течение трех дней с трехкратным прогреванием при температуре 75° происходит полное превращение лепидокрокита в гётит (фиг.24); при комнатной температуре такое превращение под действием растворов ферро- и феррисолей не установлено.

Как следует из экспериментов Г. Остерхоута (Oosterhout, 1967), превращение лепидокрокита в гётит не происходит в растворах  $H_2SO_4$  (разбавл.) и  $CoSO_4$ ; следовательно, оно вызывается специфическим действием иона  $Fe^{2+}$  - его вхождением в кристаллическую структуру лепидокрокита с преобразованием этого минерала в гётит. Кристаллохимическая сущность этого преобразования рассматривается ниже.

В гётите каждый Fe - октаэдр имеет с другими октаэдрами 4 общих ребра и 2 общих вершины; в лепидокроките у каждого октаэдра имеется 6 общих ребер и 2 общие вершины. Структура гётита отличается большой однородностью. Анионы образуют приблизительно плотнейшую гексагональную упаковку; каждый атом кислорода принадлежит одновременно 3 октаэдрам и связан с другим атомом кислорода через общий протон (водородная связь). В лепидокроките, напротив, приблизительно плотнейшая кубическая упаковка анионов выдерживается в пределах отдельных слоев и прерывается зонами искаженной примитивной кубической упаковки: половина анионов представлена атомами кислорода, а другая половина - гидроксильными группами, образующими зигзагообразную сеть водородных связей.

Можно предположить, что характерной кристаллохимической особенностью реального лепидокрокита, определяющей возможность его существования в виде структурно-самостоятельной фазы, должен быть дефицит атомов железа, т.е. вакантность части их позиций, благодаря чему по крайней мере часть Fe - октаэдров имеет меньше 6 общих ребер с другими октаэдрами. В соответствии с этим после внедрения атомов железа (при обработке растворами ферро-солей), которые занимают вакантные позиции, кристаллохимическая устойчивость структуры лепидокрокита уменьшается и происходит необратимое превращение лепидокрокита в гётит.

### Лепидокрокит в природе

Лепидокрокит в природе обнаружен в различных минеральных ассоциациях, образование которых связано с гипергенными процессами. Наиболее детально изучен лепидокрокит месторождений осадочных железных руд, зоны окисления гидротермальных рудных месторождений и почв.

Осадочные железные руды. Лепидокрокит характерен для бурожелезняковых жеод месторождений алапаевского типа (Подситник, 1936), Улькун-Джезды, Липецких и Тульских железорудных



месторождений (Чухров, 1940, 1945) и др. В некоторых тульских месторождениях и месторождениях алапаевского типа (Аджитаровское, Архангельское) лепидокрокит в жеодах встречается весьма часто (Samojloff, 1902; Кротов, 1936). В Липецком районе, по геологическим данным (Кротов, 1949), лепидокрокит, возможно, образовался в юрский период.

Формирование жеод, в строении которых участвует лепидокрокит, связано с замещением отдельных желваков сидерита; в некоторых жеодах наблюдаются реликтовый сидерит и содержащийся в его агрегатах нерастворимый материал (Земятченский, 1889; Рыловникова, 1936; Кротов, 1936). Для жеод характерно переслаивание гётита, гематита и лепидокрокита с различными количественными соотношениями между ними. В месторождениях алапаевского типа лепидокрокит частично представлен выделениями в трещинах и полостях сплошных масс гематита (Подситник, 1936); это указывает на образование лепидокрокита путем отложения из растворов.

По-видимому, продуктом изменения сидерита является лепидокрокит в оолитовых рудах Нучича в Чехословакии (Корренс, 1955). Авторами лепидокрокит обнаружен также в музейных образцах "бурых железняков" с Урала и из Приуралья (Макарьевский рудник по р. Чусовой, Билимбаевская дача, Сысертский и Гарев-Вознесенский рудники).

Переслаивание гётита с гематитом или лепидокрокитом в жеодах может быть объяснено изменением условий окисления сидеритов. В некоторых месторождениях Закарпатья жеоды, образовавшиеся по сферосидеритам, сложены только гётитом (Лазаренко и др., 1963).

Зона окисления. В зоне окисления некоторых гидротермальных месторождений, как и в осадочных железных рудах, образование лепидокрокита несомненно генетически связано с воздействием кислородсодержащих вод на сидерит. Таков, например, лепидокрокит зоны окисления месторождений Мэйанн и Рансье во Франции (Lacgoix, 1962), Бакала на Ю. Урале (Подситник, 1936), Попельнастовского месторождения на Украине (Шнюков, 1958). В Зигене (ФРГ), откуда происходит большое количество музейных образцов лепидокрокита, выделения этого минерала наблюдаются в переслаивании с гипергенным гематитом (Bornhardt, 1910; Pospisjak, Merwin, 1919). Тесная ассоциация лепидокрокита с гематитом по сидериту характерна также для некоторых образцов из Бакала (Купффер, 1911). В железных рудах Алжира лепидокрокит, частью в ассоциации с гипергенным гематитом, является главным продуктом изменения сидерита, гётит встречается реже (Жостон, 1955).

В зоне окисления сульфидных месторождений лепидокрокит встречается несравненно реже, чем гётит. У. Келли (Kelly, 1957) не обнаружил его ни в одном из 112 образцов "лимонитов" из зоны окисления свинцово-цинковых месторождений. Т. Такеучи и М. Намбу (Takeuchi, Nambu, 1957) в месторождении Абеширо (Япония) встретили желвак, в котором сложенное пиритом ядро окружено зоной лепидокрокита, а внешняя краевая зона состоит из гётита. В пирито-

носной жиле месторождения Платания в Италии лепидокрокит ассоциируется с гипергенным гематитом и гётитом (Vighi, 1951). Ассоциация с гипергенным гематитом указана для лепидокрокита из зоны окисления месторождения Шварценберг в ГДР (Kulp, Trites, 1951). На Алтае лепидокрокит в небольших количествах встречен в ряде месторождений; характерна его ассоциация с гётитом, по отношению к которому он местами является более поздним; в отдельных месторождениях Алтая лепидокрокит наблюдается среди выделений гипергенного гематита (Розыбакиева, 1957). В Рёссватне (Северная Норвегия) в филлитозеленокаменных сланцах встречены псевдоморфозы по пириту, сложенные лепидокрокитом и гётитом (Hamberg, 1969). В качестве продукта выветривания пирита лепидокрокит, по П. Рамдору (1962), обнаружен также в ряде месторождений Африки.

Вопрос об источниках железа лепидокрокита для отдельных сульфидных месторождений остается открытым. Отсутствие во вскрытых частях рудных тел сидерита не может во всех случаях рассматриваться как указание на его отсутствие в рудах, которые подвергались гипергенному изменению. В сравнении с сульфидами железа сидерит менее стоек и может полностью перейти в содержащие  $\text{CO}_2$  растворы при отсутствии в них кислорода; в противоположность этому химическое выветривание сульфидов железа начинается позже, когда в руды проникают растворы, обогащенные кислородом.

В отдельных случаях образование лепидокрокита может быть результатом взаимодействия кислых растворов  $\text{FeSO}_4$  с карбонатами в окислительной обстановке. Вероятно, такое происхождение имеет лепидокрокит из Франкенхольца в ФРГ; он обнаружен вместе с пиритом и марказитом в полостях среди карбонатных песчаников с выделениями кальцита и доломита (Himmel, Schroeder, 1939).

Почвенные образования. Лепидокрокит установлен в ортштейнах различных климатических зон, часто в ассоциации с гётитом (van der Marel, 1951; Brown, 1954; Bloomfield, 1964; Iwasa, 1965; Blume, 1968). Предпосылкой для возникновения лепидокрокита в почвах является их гидроморфность, т.е. существование в почвах временного (с колебанием уровня грунтовых вод) застоя воды (глеевые и псевдоглеевые почвы), вследствие которого периодически происходят восстановление железа (периоды увлажнения) и его окисление (периоды иссушения); благодаря этому формируется горизонт с выделениями окислов железа (ортштейновый горизонт).

По Дж. Брауну (Brown, 1954), выделения окислов железа в оглеенных почвах северо-западной Англии обычно представлены лепидокрокитом, реже - гётитом. В СССР лепидокрокит, по нашим данным, встречен, например, под почвой у дер. Редькино в Калининской области. Характерно, что в латеритной коре выветривания и в латеритных почвах, а также в бокситах, которые генетически связаны с латеритами, лепидокрокит не встречен (Lapparent, 1930; Nemecz, 1954).

Отмечено образование лепидокрокита за счет сидерита торфяников, хотя более обычным продуктом его изменения в них является



гетит (Jackson, Scherman, 1953; Schwertmann, Heinemann, 1959). В СССР лепидокрокит в торфянике обнаружен в болоте Синоха в Вилейском районе Минской области. По данным К.И. Лукашева и В.А. Ковалева (1969),  $Fe^{2+}$  в торфяниках содержится в виде  $Fe(HCO_3)_2$ ,  $Fe(OH)_2$  и  $FeCO_3$ .

В отложениях современных источников лепидокрокит редок, так как окисление железа в них обычно протекает очень быстро и приводит к образованию ферригидрита.

### Выводы

Образование лепидокрокита в земной коре представляет стадийный процесс. В первую стадию после окисления части  $Fe^{2+}$  происходит образование протолепидокрокитов (ПЛ) — неустойчивых сложных водных окислов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , из них ПЛ—II структурно весьма сходен с лепидокрокитом. Во вторую стадию при продолжающемся окислении железа ПЛ—II переходит в не содержащий двухвалентного железа феррипротолепидокрокит — непосредственный "предшественник" (протовещество) лепидокрокита. Феррипротолепидокрокит превращается в лепидокрокит топотактически, т.е. путем перегруппировки в твердом состоянии, которая облегчается сходством структур исходного и конечного продуктов.

Возникновение лепидокрокита возможно при сочетании следующих условий, которые необходимы для образования протолепидокрокитов: а) наличие в растворах закисного железа; б) близкая к нейтральной реакция растворов; в) умеренно быстрое течение окисления  $Fe^{2+}$ .

Низкая величина рН растворов исключает образование лепидокрокита, так как в кислых растворах не образуются протолепидокрокиты. В слабо кислых растворах существуют весьма благоприятные условия для образования лепидокрокита из  $Fe(HCO_3)_2$ . В таких растворах (рН ~ от 4,1 до 5,9) практически не проявляется деятельность наиболее обычных железобактерий, умеренно быстрое окисление делает возможным образование протолепидокрокитов, которые переходят в лепидокрокит.

Незначительная распространенность лепидокрокита в сравнении с гетитом объясняется его образованием в узких пределах значений рН и лишь при относительно медленном течении окисления двухвалентного железа. Наиболее обычно образование лепидокрокита в природе при изменении сидерита в окислительной обстановке.

### БЭТА-ГИДРООКИСЕЛ ЖЕЛЕЗА И АКАГАНЕИТ

Общие данные. Обозначение бэта-  $FeOON$  было дано одному из водных окислов железа, полученных в лабораторных условиях (Weiser, Milligan, 1935).

Получение бэта-гидрооксида  $Fe^{3+}$  первоначально было осуществлено из раствора  $FeCl_3$  (0,01–1,00 М) при комнатной температу-



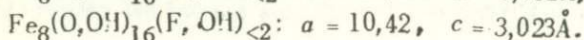
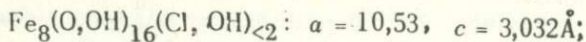
ре или ее медленном повышении до 60–100°. Желтый осадок бета-гидроокисла содержал хлор (Fe:Cl до 45:1 и выше).

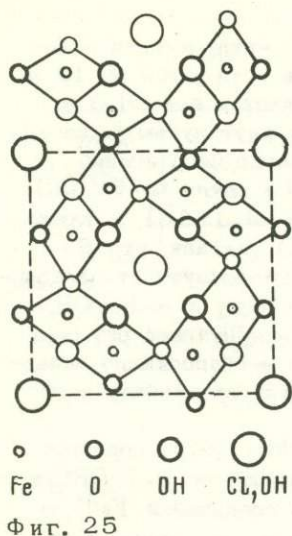
В последующий период данные о синтезе бета-гидроокисла  $Fe^{3+}$  из раствора  $FeCl_3$  были опубликованы другими авторами (Hofer et al., 1946; Fernelius, 1946; Maskay, 1959, 1962<sub>1,2</sub>). Д. Дасгупта и А. Макэй (Dasgupta, Maskay, 1959) указали, что помимо  $FeCl_3$  исходным веществом для получения бета-гидроокисла может служить  $FeF_3$ . Эти авторы установили также, что бета-гидроокисел, синтезированный из  $FeCl_3$  путем его гидролитического расщепления при 90°, после продолжительного выдерживания в растворе при той же температуре переходит в  $\alpha-Fe_2O_3$  (гематит), но не в  $\alpha-FeOOH$  (гётит); температура перехода  $\beta$ -гидроокисла в  $\alpha-Fe_2O_3$  (гематит) тем выше, чем больше хлора он содержит. Содержание хлора в синтезированном бета-гидроокисле достигало 45%.

Дасгупта и Макэй пришли к заключению, что хлор не входит в кристаллическую решетку минерала. Этими авторами показано, что бета-гидроокисел имеет структуру типа голландита ( $Ba_2Mn_8O_{16}$ ) и приведены параметры тетрагональной ячейки:  $a = 10,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,023 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Различие рентгеновских и электронографических микродифракционных картин бета-гидроокисла объяснено воздействием на его частицы электронного пучка.

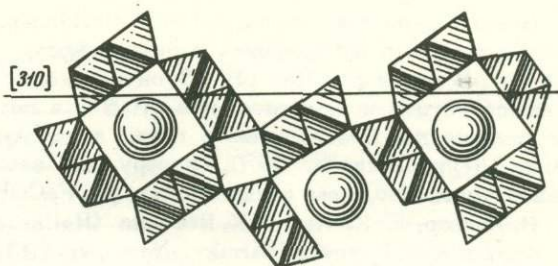
Позже А. Макэй (Maskay, 1960<sub>1,2</sub>) пришел к выводу, что структура бета-гидроокисла неустойчива, если он не содержит хлора или фтора, которые занимают те же позиции в его кристаллической решетке, что и ионы  $Ba^{2+}$  в голландите и могут вытесняться водой. По Макэю для  $\beta$ -гидроокисла характерны веретеновидные кристаллиты, строение которых подобно мозаичному, но дифракционные картины от них характерны для монокристаллов. Некоторые из кристаллитов образуют характерные звездчатые тройники или сагенитоподобную решетку. При нагревании пучком электронов бета-гидроокисел переходит в шпинелевую фазу —  $\gamma-Fe_2O_3$  (маггемит) или  $Fe_3O_4$  (магнетит). В более поздней работе К. Гэллагера (Gallagher, 1970) приведены данные, свидетельствующие о высокой пористости  $\beta$ -гидроокисла (средний диаметр пор — 28,4 Å). В той же работе изложено представление о том, что кристаллы  $\beta$ -гидроокисла состоят из трубчатых субкристаллитов.

Наиболее полные новые данные о природе бета-гидроокисла опубликовал П. Келлер (Keller, 1970). Этот автор подчеркнул, что формула  $FeOOH$  не соответствует составу  $\beta$ -гидроокисла и должна быть заменена формулой  $Fe_8(O,OH)_{16}(Cl, F, OH)_{<2}$ , т.е. предложено рассматривать "бета-гидроокисел" как изоморфную смесь нескольких компонентов, каждый из которых самостоятельно не существует. Представление об аналогии структуры бета-гидроокисла и голландита позволило вычислить параметры элементарной ячейки:

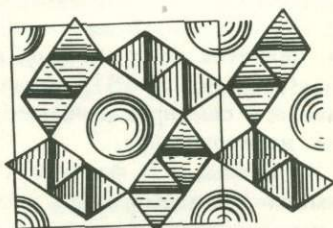




Фиг. 25



Фиг. 26



Фиг. 27.

Фиг. 25. Схема структуры  $(Cl, OH)_2Fe_8(O, OH)_{16}$ . По Келлеру

Фиг. 26. Сечение по  $(310)$  кристаллической решетки  $(Cl, F, OH)_{<2}Fe_8(O, OH)_{16}$ . Кружки—ионы Cl (Fe, O, OH). По Келлеру

Фиг. 27. Сечение кристаллической решетки  $(Cl, F, OH)_2Fe_8(O, OH)_{16}$  перпендикулярно оси  $c$ . Кружки — ионы Cl (OH). По Келлеру

Схемы структуры рассматриваемых соединений представлены на фиг. 25–27.

Высказано предположение, что природный акаганеит имеет формулу  $Fe_8(O, OH)_{16}(OH, H_2O)_{<2}$ ; чисто формально по составу он может рассматриваться как железный аналог тодорокита, но по структуре должен быть отнесен к группе криptomелана.

Содержание Cl в синтезированном  $\beta$ -гидроокисле обычно составляет 2,28–6,40%, т.е. хлор занимает лишь до 70% возможных позиций.

Частицы хлорсодержащего бета-гидроокисла, по данным Келлера, большей частью таблитчатые по  $(110)$  или по  $(310)$ , их длина 0,5–1 мк и ширина 0,05–0,1 мк. Характерны гексагональные простые и сложные двойники по  $(330)$ ; более редки двойники с углом между индивидами  $90^\circ$ . Частицы фторсодержащего  $\beta$ -гидроокисла преимущественно таблитчатые по  $(100)$ ; их длина 0,1–0,3 мк и ширина — 0,03–0,05 мк. Обычны двойники по  $(332)$ . Обращает внимание то обстоятельство, что искусственный аналог природного акаганеита, которому, по данным химических анализов, приписывается формула  $Fe_8(O, OH)_{16}(OH, H_2O)_{<2}$ , получить не удалось.



Важный вывод из экспериментов П. Келлера (Keller, 1969) состоит в том, что превращения и устойчивость  $\beta$ -гидроокисла зависят от pH раствора. При pH 13 он переходит в гётит, при pH 12 - в смесь гётита и гематита, при pH 5 - в гематит и при pH 3 - не изменяется. Превращения в гётит и гематит идут путем растворения  $\beta$ -гидроокисла. По П. Келлеру, это вещество несравненно менее устойчиво, чем лепидокрокит ( $\gamma$ -FeOOH) и гётит ( $\alpha$ -FeOOH).

В. Хеллер, О. Кратки и Х. Новотни (Heller et al., 1936), а также О. Кратки и Х. Новотни (Kratky, Novotny, 1939) указали, что  $\beta$ -гидроокисел  $Fe^{3+}$  образуется за счет  $FeOCl$ , существует от нескольких месяцев до 25 лет и самопроизвольно переходит в  $\alpha$ -FeOOH, т.е. является неустойчивым веществом. По И. Ван-Шуйленборгу (van Schuylenborgh, 1965), время существования бета-гидроокисла вследствие его самопроизвольного превращения в гётит составляет всего лишь несколько лет.

Х. Освальд и В. Файткнехт (Oswald, Feitknecht, 1961) обратили внимание на возможность получения  $\beta$ -гидроокисла из  $\beta$ -FeOHCl и из концентрированного раствора  $FeCl_2$ , т.е. из соединения  $Fe^{2+}$ , в окислительной среде. Синтез бета-гидроокисла из кристаллов  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  при окислении кислородом воздуха осуществлен А. Макэем (Mackay, 1962), по мнению которого в ходе реакции могут образоваться в качестве промежуточных продуктов  $FeCl_2 \cdot H_2O$  или  $FeOCl$ . Р. Макензи (Mackenzie, 1952) высказал предположение, что образованию  $\beta$ -гидроокисла благоприятствует медленный гидролиз солей  $Fe^{3+}$  при низких температурах; однако эксперименты для подтверждения правильности этого вывода отсутствуют.

Бета-гидроокисел  $Fe^{3+}$  или акаганеит в искусственных и природных продуктах. Бета-гидроокисел при некоторых условиях возникает при ржавлении чугуна, стали и железа; одним из первых это отметил В.И. Михеев (Стулов, 1961). По П. Келлеру (Keller, 1967, 1969), бета-гидроокисел обычен в ржавчинах, которые образуются при участии ионов хлора, например, в выработках месторождений каменной соли. А.Ф. Телесницкий и его соавторы (1969) установили  $\beta$ -гидроокисел в осадке Северной водопроводной станции Москвы, выделившемся из хлорированной воды.

Бета-гидроокисел  $Fe^{3+}$  как продукт природных реакций впервые обнаружен Р. Ван-Тасселем (van Tassel, 1959) в Бельгии в полосках брекчированных палеозойских известняков в виде тонких пленок в жеодах в ассоциации с гётитом и дельвокситом. К. Чэнди (Chandy, 1965) установил  $\beta$ -гидроокисел наряду с гематитом, магнетитом, гётитом и сидеритом в тяжелой фракции "природного кокса", который образовался при воздействии на каменный уголь лампрофировой магмы. М. Намбу (Nambu, 1968) опубликовал первое детальное описание природного  $\beta$ -гидроокисла - акаганеита, образовавшегося в контактовом железомедном месторождении Акагане (Япония) при выветривании массивного пирротина; характерна тесная ассоциация акаганеита с гётитом. Выделения акаганеита имеют вид оранжевых и буроватожелтых порошковых агрегатов очень тонких кристалли-

Таблица 15

Данные опытов по синтезу  $\beta$ -гидроокисла  $Fe^{3+}$ 

Исходный раствор	рН		Реагенты	Конечные продукты
	до опыта	после опыта		
$FeCl_2$ - насыщенный	2,2	1,8	Ток $O_2$ - 300 мл/мин.	$\beta$ - гидроокисел
	2,2	2,0	Ток $O_2$ - 6 мл/мин.	То же
	2,2	2,1	Ток воздуха - 300 мл/мин.	"
	2,5	2,3	Ток $O_2$ (15 ч) и $CO_2$ (1 ч)	"
	2,7	1,9		"
$FeCl_3$ - 2%	7,5	-	Воздух + раствор NaOH (добавлялся по отдельным каплям); осадок находился в растворе 8 месяцев	"

тов, удлиненных по (001) и уплощенных по (100). Величина их до  $0,3 \times 0,3$  мк; качественно в минерале обнаружен хлор.

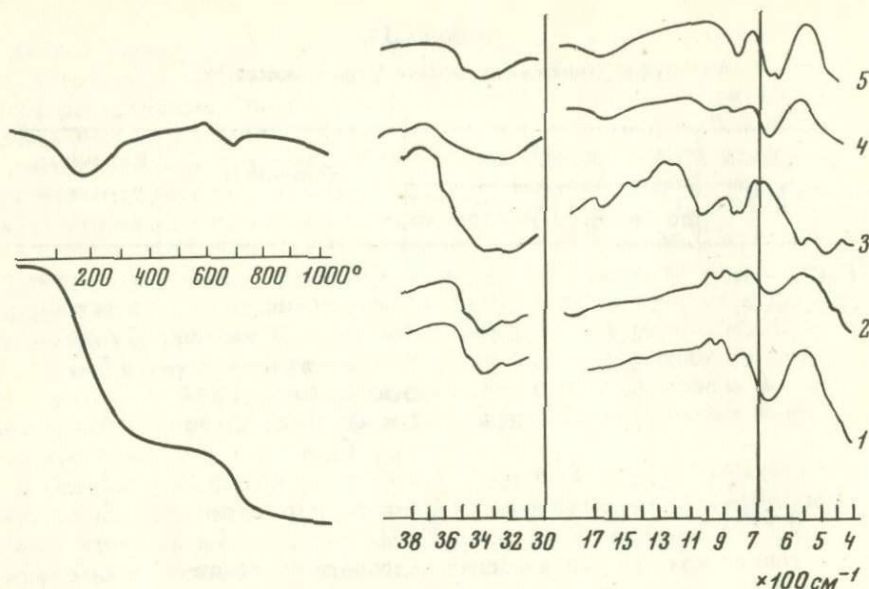
А. Макэй (MacKay, 1962) на основании изучения акаганеита из Акагане сделал вывод, что представление о значении ионов  $Cl^-$  или  $F^-$  для образования акаганеита не является правильным. В качестве дополнительного довода об отсутствии связи образования акаганеита с наличием в растворах ионов  $Cl^-$  или  $F^-$  Макэй указал на получение  $\beta$ -окисла наряду с гётитом из растворов нитрита  $Fe^{3+}$ ; однако это указание не подтверждено.

Новые данные о синтезе  $\beta$ -гидроокисла железа. Ряд экспериментов по синтезу  $\beta$ -гидроокисла  $Fe^{3+}$  был проведен авторами. Полученные результаты содержатся в табл. 15.

В проведенных нами экспериментах по окислению  $Fe^{2+}$   $\beta$ -гидроокисел был получен при использовании в качестве исходного соединения  $FeCl_2$  и  $FeCl_3$  в сильно кислых и почти нейтральных растворах (фиг. 28, а). При промывании водой на фильтре коллоидный осадок постепенно полностью переходил в раствор, что следует объяснить вымыванием хлора из кристаллической решетки  $\beta$ -гидроокисла.

Новые находки акаганеита. Впервые в СССР акаганеит установлен в Довгалеvском месторождении в Приморье. Участок месторождения сложен верхнетриасовыми осадками и перекрывающими их породами эффузивно-осадочной толщи. Оруденение приурочено к





Фиг. 29. Кривые нагревания (верхняя) и потери веса акаганеита из Довгалевого месторождения

Фиг. 30. Инфракрасные спектры синтезированного и природного  $\beta$ -та-гидроокислов:

1 - получен из раствора  $\text{FeCl}_2$  при pH около 2; 2 - получен из раствора  $\text{FeCl}_3$  при pH около 7,5; 3 - акаганеит из Довгалевого месторождения; 4,5 - по Келлеру: 4 -  $(\text{F}, \text{OH})_{<2} \text{Fe}_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$ ; 5 -  $(\text{Cl}, \text{OH})_{<2} \text{Fe}_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$ .

гранат-геденбергитовым скарнам. Рудные минералы представлены галенитом, сфалеритом, пиритом, пирротинном и др. В горных выработках наблюдаются железистые осадки, образцы которых нами получены от Ю.Ю. Бугельского. Эти осадки, имеющие в сухом состоянии вид светло-бурой железной охры, оказались состоящими из почти чистого акаганеита. Его кривая нагревания характеризуется интенсивными эндотермическим прогибом с широким максимумом в интервале  $170-230^\circ$  (потеря слабо связанной воды) и еще более широким подъемом от  $400$  до  $700^\circ$  (разрушение минерала и потеря более прочно связанной воды).

Р. Маккензи (MacKenzie, 1957) отметил, что характер кривых нагревания синтезированных  $\beta$ -гидроокислов изменчив и зависит от тщательности промывания осадка. По П. Келлеру (Keller, 1970) хорошо окристаллизованный продукт состава  $\text{Fe}_8(\text{O}, \text{OH})_{16}(\text{Cl}, \text{OH})_{<2}$  дает сильный эндоэффект при  $265-270^\circ$ ; с убыванием содержания

Таблица 16

Химический состав природного акаганеита и искусственного  $\beta$ -гидроокисла

Компо- ненты	Довгалёвское месторождение		Акаганеит (Nambu, 1968)	FeOОН теоретич. состав	Искусственный $\beta$ - гидроокисел Fe <sup>3+</sup> , полученный из р-ра FeCl <sub>2</sub> при pH 2,2-2,0	
	%	молек. кол.			%	%
Na <sub>2</sub> O	0,007	0,0001	0,82			
K <sub>2</sub> O	0,01	0,001	0,29			
MgO	0,00	-				
CaO	0,35	0,006				
FeO	0,64	0,009	0,23		3,72	0,052
MnO	0,00	-				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	0,003	1,40			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72,94	0,456	80,98	89,96	70,68	0,442
TiO <sub>2</sub>	0,00	-				
SiO <sub>2</sub>	3,07	0,051	3,57			
SO <sub>3</sub>	3,37	0,042	-			
CO <sub>2</sub>	0,05	0,001				
F	0,91	0,050				
Cl	0,11	0,683				
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	8,01	0,445	9,71	10,14	9,56	0,531
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	10,85	0,620	2,55			
Сумма	100,61		99,55			
-O = Cl <sub>2</sub> + F <sub>2</sub>	0,41					
Сумма	100,20					
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,98:1,00				1,20:1,00	

Аналитик О.Г. Унанова

хлора температура этого эффекта повышается до 300°. Продуктом дегидратации  $\beta$ -гидроокисла является гематит.

Вид выделений акаганеита из Довгалёвского месторождения в электронномикроскопических препаратах показан на фиг. 28, б. По Ю.Ю. Бугельскому, подземные воды месторождения являются гидро-



Искусственный  $\beta$ -гидроокисел

Данные авторов \*

Получ. из $\text{FeCl}_2$ при pH около 2			Получ. из $\text{FeCl}_3$ ; pH не опред.		Получ. из $\text{FeCl}_3$ при pH исх. 7,5	
hkl	d	I	d	I	d	I
110	7,4	15			7,4	20
200	5,25	15	-	-	5,26	20
	-	-			-	-
310	3,32	50	3,32	35	3,30	90
					2,62	15
211	2,50	100	2,56	100	2,54	100
	-	-	-	-	-	-
301	2,29	15	2,30	30	2,28	55
321	2,1	5	-	-	2,07	10
	-	-	-	-	-	-
411	1,96	10	1,99	12	1,96	35
	-	-	-	-	-	-
600	1,74	7	-	-	1,74	10
	-	-	-	-	-	-
521	1,64	15	1,65	20	1,64	45
002	1,52	35	1,52	25	1,51	20
	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-
541	1,44	10	-	-	1,44	10

карбонатно-фторидными. В рудных телах величина pH вод понижается местами с 6,4-6,8 до 4,0-4,3. Относительно высокое содержание галогенидов (фтора до 58 мг/л и хлора - до 7,8 мг/л) в рудничных водах и их кислая реакция благоприятны для образования акаганеита.

Типы кривых нагревания синтезированных  $\beta$ -гидроокислов  $\text{Fe}^{3+}$  и акаганеита представлены на фиг. 29. Их ИК-спектры (фиг. 30)

## искусственных бэта-гидроокислов и акаганеита

Искусственный $\beta$ -гидроокисел			Акаганеит			
Данные Макея (Маскау, 1960)			по Ван-Тасселу (van Tessel, 1959)		Данные авторов, Довгалёвское месторождение	
Получ. из $\text{FeCl}_3$						
hkl	d	l	d	l	d	l
110	7,4	оч.сн.	7,4	50	7,4	30
200	5,25	сн.	5,3	30	5,26	20
220	3,70	оч.сл.	-	-	-	-
310	3,311	оч.сн.	3,31	10	3,32	40
400	2,616	средн.	-	-	2,62	5
211	2,543	сн.	2,54	30	2,54	100
420	2,343	сл.	-	-	-	-
301	2,285	ср.	2,29	30	2,28	40
321	2,097	сл.	-	-	2,07	10
510	2,064	сл.	-	-	-	-
411	1,944	ср.-сн.	1,94	10	1,96	35
440	1,854	ос.сл.	-	-	-	-
600	1,746	ср.	1,73	30	1,74	20
501 } 431 }	1,719	оч.сл.	-	-	-	-
521	1,635	оч.сн.	1,63	10	1,64	35
002	1,515	ср.	1,52	10	1,51	25
611	1,497	сл.	-	-	-	-
112 } 710 }	1,480	сл.	-	-	-	-
550 }						
640	1,459	оч.сл.	-	-	-	-
541	1,438	сн.	1,43	10	1,44	15

характеризуются полосой средней интенсивности  $670-680^{-1}$  и двумя полосами слабой интенсивности -  $850-980 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания OH). В области валентных колебаний OH имеются полосы с максимумами -  $3340$  и  $3450 \text{ см}^{-1}$ ; судя по отсутствию полос поглощения в области деформационных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1700-1500 \text{ см}^{-1}$ ), максимумы  $3340-3450 \text{ см}^{-1}$  следует приписать колебаниям OH, входящих в структуру. Сходный характер имеют ИК-



спектры продуктов состава  $\text{Fe}_8(\text{O},\text{OH})_{16}(\text{Cl}, \text{OH})_{<2} - [\text{Fe}_8(\text{O},\text{OH})_{16}(\text{F},\text{OH})_{<2}(\text{O},\text{OH})_{16}]$ . Акаганеит из Довгалёвского месторождения по ИК-спектру отличается от синтезированных  $\beta$ -гидроокислов; причиной этого следует считать различие в составе этих веществ. Данные анализов акаганеита приведены в табл. 16. Молекулярное отношение  $\text{H}_2\text{O}^+ : \text{Fe}_2\text{O}_3$  в акаганеите из Довгалёвского месторождения равно 0,98:1,00, а в синтезированном  $\beta$ -гидроокисле 1,20; 1,00; это согласуется с представлением П. Келлера о различии состава акаганеита и  $\beta$ -гидроокисла  $\text{Fe}^{3+}$ . В сравнении с акаганеитом из Акагане минерал из Довгалёвского месторождения содержит больше  $\text{H}_2\text{O}$ . В табл. 17 дано сопоставление межплоскостных расстояний синтезированных бета-гидроокислов и акаганеита из Довгалёвского месторождения.

В природе в зоне гипергенеза образование окислов железа происходит в основном путем окисления  $\text{Fe}^{2+}$ . Возникновение при этом  $\beta$ -гидроокисла или акаганеита, как следует из имеющихся данных, возможно лишь в специфических условиях, когда растворы относительно обогащены ионами фтора или хлора. Сохранность  $\beta$ -гидроокисла в природе возможна лишь при отсутствии влаги или в богатых ионами  $\text{Cl}^-$  растворах. Если этих предпосылок нет, то  $\beta$ -гидроокисел оказывается неустойчивым; в качестве промежуточного продукта из него образуется акаганеит, в котором содержание хлора или фтора незначительно.

Помимо Довгалёвского, акаганеит в сходных выделениях (фиг. 28, в) встречен в Смирновском месторождении (Приморье), где воды содержат до 213 мг/л хлора и 12,5 мг/л фтора.

Выводы. Образование бета-гидроокисла  $\text{Fe}^{3+}$  в лабораторных условиях и акаганеита в природе происходит в растворах с ионами  $\text{F}^-$  или  $\text{Cl}^-$ . Их удаление из свежесажденного бета-гидроокисла приводит к его распаду на составные части;  $\text{Fe}$  при очень низких pH переходит в раствор.

## ДЕЛЬТА-ГИДРООКИСЛЫ ЖЕЛЕЗА

### Общие данные

В 1939 г. О. Глемзер и Э. Гвиннер (Glemser, Gwinner) опубликовали работу, посвященную ферромагнитной модификации окиси железа. Для этой модификации, которая рассматривалась как безводная окись, было предложено обозначение  $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Определены параметры гексагональной ячейки этого вещества  $a = 5,09 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,41$ ) и его удельный вес (4,7). Осадок дельта-окисла состоял из тонких чешуек. Его прогревание при  $110^\circ$  в течение 3 час. вызвало появление на рентгеновских порошковых диаграммах помимо линий  $\delta$ -окисла линий  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематита); после прогревания при температурах ниже  $110^\circ$  эти линии не наблюдались. Получение  $\delta$ -окисла осуществлялось в сильно щелочной среде при быстром окислении железа в растворе ферросульфата или феррохлорида при температурах

до 40–45°. По Р. Мельдау (Meldau, 1957),  $\delta$ -окисел содержится в буром дыме многих заводов.

Д. Дасгупта (Dasgupta, 1961) показал, что дельта-окисел железа содержит  $H_2O$  и является одной из полиморфных модификаций  $FeOOH$ . По структуре это вещество занимает промежуточное положение между  $Fe(OH)_2$  и  $\alpha-Fe_2O_3$ ; поэтому для него было принято обозначение  $\delta-FeOOH$ . Содержание  $H_2O$  в магнитном окисле железа, изученном впервые Глемзером и Гвиннером, составляет 9,07%, т.е. близко к теоретическому для  $FeOOH$  (10,14%). По данным других авторов, содержание  $H_2O$  в  $\delta-FeOOH$  составляет 11–12 и даже 16% (Feitknecht, 1959).

Согласно Дж. Берналу и его соавторам (Bernal et al., 1952),  $\delta-FeOOH$  имеет гексагональную элементарную ячейку:  $a = 2,941 \pm 0,005 \text{ \AA}$  и  $c = 4,49 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Период  $a$  примерно равен ребру основания  $Fe$  - октаэдра, период  $c$  - толщине двух слоев плотнейшей упаковки атомов кислорода. Предложена структурная модель  $\delta-FeOOH$  в виде двухслойной гексагональной упаковки  $O$  и  $OH$ , в которой все октаэдры статистически наполовину заселены атомами  $Fe$ . Такой структуре и ячейке соответствует значение  $Z = 1$ .

Как будет более подробно показано ниже, такую модель структуры  $\delta-FeOOH$  следует рассматривать лишь как первое приближение к реальной структуре. С одной стороны, как полагает Дасгупта (Dasgupta, 1961), распределению интенсивностей в дифракционных картинах лучше отвечает допущение вхождения некоторой доли атомов железа в тетраэдры плотной упаковки  $O, OH$ . С другой стороны, приводимые ниже экспериментальные данные показывают, что распределение атомов  $Fe$  по структурным положениям не является полностью неупорядоченным. Заселение этих положений с разной вероятностью, а также неравномерность распределения атомов  $Fe$  по слоям плотной упаковки должно проявиться в появлении дополнительных рефлексов. Фактически это реализуется в картинах дифракции электронов для наиболее крупнокристаллических и структурно совершенных образцов.

Между тем значительная неупорядоченность структуры является характерной особенностью  $\delta-FeOOH$ , в связи с чем он может служить исходным продуктом образования более хорошо окристаллизованных фаз. По Берналу и его соавторам при температуре  $100^\circ$   $\delta-FeOOH$  переходит в  $\alpha-Fe_2O_3$ .

Переход  $\delta-FeOOH$  в  $\alpha-Fe_2O_3$ , по Берналу и его соавторам, происходит при температуре  $100^\circ$ .

В. Файткнехт (Feitknecht, 1959) впервые получил дельта-гидроокислы железа при пропускании через  $Fe(OH)_2$  кислорода или воздуха. При этом форма частиц исходного  $Fe(OH)_2$  сохранилась. Образование дельта-гидроокисла рассматривается как топотактическая реакция, так как  $Fe(OH)_2$  и  $\delta-FeOOH$  имеют близкие структурные ячейки. Продукты более медленного окисления  $Fe^{2+}$  в растворах с рН 8,5 и 13 состояли из преобладающего магнетита и небольших количеств дельта-гидроокисла. По Файткнехту, наиболее упорядоченный дельта-гидроокисел сильно магнитен, а неупорядоченный име-



Таблица 18

Состав синтезированных дельта-гидроокислов железа

Компо- ненты	Магнитный дельта-гидро- окисел		Немагнитный дельта-гидро- окисел	
	обр. 1	обр. 2	обр. 3	обр. 4
$Fe_2O_3$	80,27	79,22	78,35	80,26
$FeO$	0,23	0,77	-	0,29
$Na_2O$	0,002	-	0,31	0,25
$K_2O$	0,00	-	0,014	-
$SiO_2$	-	-	0,00	2,00
$SO_3$	3,27	-	0,17	0,03
$CO_2$	-	0,00	-	1,22
$H_2O^+$	7,40	8,45	9,70	7,91
$H_2O^-$	8,56	11,90	11,11	7,94
Сумма	99,73	100,34	99,65	99,90
$H_2O^+ : Fe_2O_3$	0,82 : 1,00	0,95 : 1,00	1,10 : 1,00	0,88 : 1,00

Аналитик О.Г. Унанова

ет слабую или очень слабую магнитность. Тот же автор указал, что при  $70^\circ$  в растворах  $NaOH$  с pH 14 (1M)  $\delta$ -гидроокисел медленно переходит в игольчатый гётит. Ось с иголочек последнего параллельна оси  $\alpha$ - $FeOOH$ . В концентрированных растворах (10M) продуктами превращения  $\delta$ - $FeOOH$  при  $70^\circ$  являются гематит и в меньшем количестве - гётит. Файткнехт предположил, что неупорядоченный дельта-гидроокисел переходит в  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , а упорядоченный - в  $\alpha$ - $FeOOH$ .

По нашим данным, сильно магнитный дельта-гидроокисел ( $\delta$ - $FeOOH$ ) получается из  $Fe(OH)_2$  при наиболее быстром окислении, а слабо магнитный до немагнитного, обозначаемого здесь  $\delta'$ - $FeOOH$  при более медленном течении реакций окисления.

Данные о составе некоторых синтезированных дельта-гидроокислов приведены в табл. 18.

Результаты анализов указывают на отсутствие закономерных различий в составе магнитных и немагнитных выделений дельта-гидроокислов железа.

Кремнезем в обр. 2 происходит из стекла колбы, в которой раствор (pH 9,5) с осадком дельта-гидроокисла находился в течение



месяца. Углекислота входит в состав примеси  $\text{FeCO}_3$  и остаточного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а  $\text{Na}_2\text{O}$  - в состав  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Кривая нагревания  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  имеет два эндотермических прогиба; из них первый вызван потерей слабо связанной воды, а второй - потерей гидроксильной воды. Как показывает кривая потери веса, выделение гидроксильной воды в основном завершается около  $300^\circ$  (фиг. 39).

Для ИК-спектров  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  и  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  (фиг. 40) характерны полосы: 3400, 2930-2860, 1640-1540-1400, 1110-1030-940, 700, 450  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры дельта-гидроокислов железа сходны с ИК-спектрами ферригидрита, на которых двойная полоса в области валентных колебаний (2930-2870  $\text{cm}^{-1}$ ) выражает проявление сильных водородных связей и указывает на их двоякий характер в конечных по своей длине цепочках  $[\text{O}_4\text{H}_3]$ . С существованием водородных связей в ферригидрите согласуется и появление полос в области деформационных колебаний (1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ ). В этой области наблюдаются и полосы при 1630, 1530, 1400  $\text{cm}^{-1}$ ; первая из них характерна для молекулярной воды, вторая - для кристаллизационной воды, а третья может относиться к водородным связям.

Главная предпосылка для образования дельта-гидроокислов при окислении  $\text{Fe}^{2+}$  - щелочная среда, определяющая возможность существования в качестве исходного соединенія практически не диссоциированной гидроокиси железа -  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , так как дельта-гидроокислы образуются за счет этого вещества путем топотактических превращений. Магнитный дельта-гидроокисел -  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  легко получается в сильно щелочной среде действием на  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  перекиси водорода, а также при энергичном продувании через раствор с осадком  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  воздуха или кислорода, т.е. при наиболее быстром окислении железа. Синтез  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  происходит при более медленном окислении железа, содержащегося в  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; в растворах с рН около 8 и выше он получается при простом контакте с атмосферным воздухом. С использованием кремнезема в качестве катализатора окисления железа,  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  получен при рН 6-6,5. При понижении скорости окисления вместо  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  образуется лепидокрокит.

Топотактический характер превращения  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в дельта-гидроокислы железа определяется тем, что во всех этих веществах в принципе одно и то же расположение атомов кислорода, соответствующее гексагональной плотнейшей упаковке... АВ АВ...; они различаются лишь размещением атомов железа. В  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  октаэдры послойно заселены  $\text{Fe}^{2+}$  так, что целиком заселенный слой октаэдров чередуется с целиком пустым. Превращение структуры  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в структуру  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  осуществляется при переходе атомов железа в трехвалентное состояние и перемещении 1/3 этих атомов (или несколько большего количества) в центры октаэдров ранее пустого слоя. Для получения полностью неупорядоченной структуры  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  1/2 атомов заселенного слоя должна перейти в позиции *c, a, b* пустого слоя, а часть оставшихся атомов - из октаэдрических позиций *c* в тетраэдрические *a, b*.

Из экспериментов следует, что образование  $\delta$ -FeOOH вполне возможно в природе. В некоторых экспериментах получены магнитные осадки, дающие дифракционные картины  $\delta$ -FeOOH, а не  $\delta$ -FeO(OH). Это позволяет сделать вывод об отсутствии прямой связи магнитности  $\delta$ -FeO(OH) с особенностями его структуры и прежде всего со степенью упорядоченности. В отдельных случаях ее причиной может служить присутствие тонкой примеси маггемита, образовавшегося по магнетиту при окислении содержащегося в нем  $Fe^{2+}$ . Наличие примеси маггемита (менее 3%) в некоторых магнитных дельта-гидроокислах устанавливалось по их магнитным характеристикам (данные Б.М.Моисеева).

Основная причина различия магнитных свойств дельта-гидроокислов железа связана с известным явлением перехода ферромагнетиков в суперпарамагнитное состояние, если размеры частиц оказываются существенно меньше размеров отдельных магнитных доменов. В этом случае элементарными носителями магнетизма являются частицы размером 10–100 Å, содержащие  $10^3 - 10^6$  атомов и подверженные разориентирующему действию тепловых флуктуаций на магнитные моменты. Такая закономерная связь магнитных свойств и степени дисперсности дельта-гидроокислов железа наглядно проявилась при сопоставлении данных электронной микроскопии и микродифракции электронов с оценками степени магнитности ряда исследованных образцов методами мессбауэровской спектроскопии. Было установлено, что более структурно упорядоченный  $\delta$ -FeO(OH) с максимальными размерами частиц  $\sim 1500$  Å при комнатной температуре является на 1/2 ферромагнитным и на 2/3 суперпарамагнитным, а при температуре жидкого азота степень ферромагнитности возрастает до 4/5. С другой стороны полностью парамагнитный при комнатной температуре структурно неупорядоченный гидроокисел  $\delta$ -FeO(OH) с размерами частиц до 500 Å оказался при температуре жидкого азота (т.е. при резком уменьшении тепловых флуктуаций) на 5/6 ферромагнитным. Образцы с размерами частиц меньше 100 Å практически не обнаружили ферромагнитных свойств.

В электронномикроскопических препаратах  $\delta$ -гидроокислы обычно состоят из частиц с гексагональными контурами (фиг. 31, 32) или из частиц неправильной формы (фиг. 33).

Для выяснения превращений, которые испытывают  $\delta$ -гидроокислы с течением времени, нами были проведены эксперименты при температурах от 40 до 80°. Оказалось, что магнитный и немагнитный или слабо магнитный дельта-гидроокислы при температуре 60° и pH 3,5–12 в течение 80 час. полностью перешли в гётит (фиг. 34); при температуре 80° уже в течение 6 час. произошло частичное превращение дельта-окислов в гематит. Эти данные говорят против предположения В. Файткнехта о различном характере превращений, испытываемых  $\delta$ -гидроокислами, отличающимися по степени упорядоченности и магнитности. Очевидно, что все они с течением времени самопроизвольно превращаются топотактически в гётит.



## Кристаллохимические различия двух дельта-гидроокислов

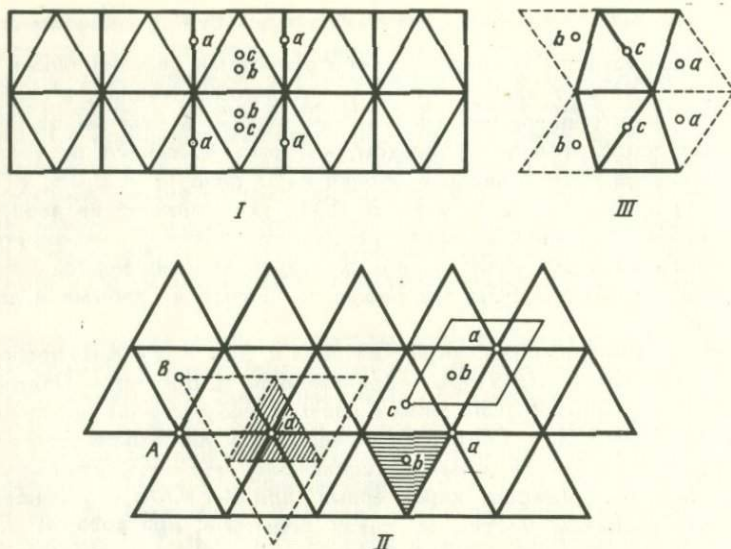
Эти гидроокислы различаются особенностями дифракционных картин,  $\delta'$ -FeOOH дает электронограммы от поликристаллов, а  $\delta$ -FeOOH — обычно электронограммы от текстур; вторые в отличие от первых содержат дополнительные рефлексы, которые указывают на увеличение параметра гексагональной ячейки в  $\sqrt{3}$  раза ( $a = 5,08$ ,  $c = 4,60$  Å) и, кроме того, — рефлекс 001, указывающий на неодинаковую степень заселения атомами Fe двух межслоевых промежутков плотнейшей упаковки O,OH, приходящихся на один период повторяемости  $c$  (см.табл.19); эти рефлексы являются слабыми и диффузными.

При минимально возможном значении  $a$  для  $\delta'$ -FeOOH вполне приемлема модель структуры, предложенная Д. Дасгупта (Dasgupta, 1961) для  $\delta$ -FeOOH. Она может явиться результатом разупорядочения структуры  $\delta$ -FeOOH, сопровождающего увеличение степени дисперсности. В то же время не исключено, что исчезновение дополнительных рефлексов, характерных для  $\delta$ -FeOOH, обусловлено одним уменьшением частиц до таких размеров, при которых элементы упорядоченности распределения атомов Fe в структуре  $\delta$ -FeOOH (см. ниже) уже не в состоянии проявиться. С этой оговоркой и можно принять для  $\delta'$ -FeOOH структуру по Д. Дасгупта.

В этой структуре, как полагает Д. Дасгупта, не все атомы находятся в октаэдрах, а лишь 78% из их общего количества: 22% атомов Fe входят в некоторые из тетраэдров. В таком случае на каждую октаэдрическую позицию (000 и 001/2) приходится 0,39 Fe, а на каждую тетраэдрическую позицию ( $1/3$  2/3 1/8;  $2/3$  1/3 2/3 - 1/8;  $2/3$  1/3 3/8;  $2/3$  1/3 - 3/8) — 0,055 Fe. На фиг. 35 изображены схемы такой структуры  $\delta'$ -FeOOH в трех проекциях. Большие буквы (A,B) обозначают положения плотнейшей гексагональной упаковки, в которых размещаются атомы кислорода; малыми буквами  $a, b, c$  обозначены примеры положений в октаэдрах  $c$  и тетраэдрах  $a, b$ , которые могут занимать атомами Fe с вероятностью, выражаемой соответствующими дробными числами. Если считать, что атомами Fe заселяются только октаэдры (с вероятностью 0,5), то структуру  $\delta'$ -FeOOH можно записать в виде ... A 0,5 с B 0,5с A... С учетом возможности заселения и тетраэдров следует написать A 0,39с + 0,055а + 0,055в B 0,39с + 0,055а + 0,055 A...

Что же касается магнитной разновидности  $\delta$ -FeOOH, то предложенная для нее структура с беспорядочным распределением атомов Fe по октаэдрам гексагональной плотнейшей упаковки и заселением половины октаэдров или некоторых тетраэдров, которая, как отмечено выше, свойственна  $\delta'$ -FeOOH, не может быть справедливой. Ее структура также основана на двуслойной гексагональной упаковке O и OH, но должна отличаться периодом  $a$  и распределением атомов Fe по структурным положениям. Период  $a$   $a_{\min}\sqrt{3}$  имеют слои, заселенные по гематитовому (корундовому) или антигематитовому (карбонатному) закону. Чтобы и по характеру заселения октаэдров катиона-



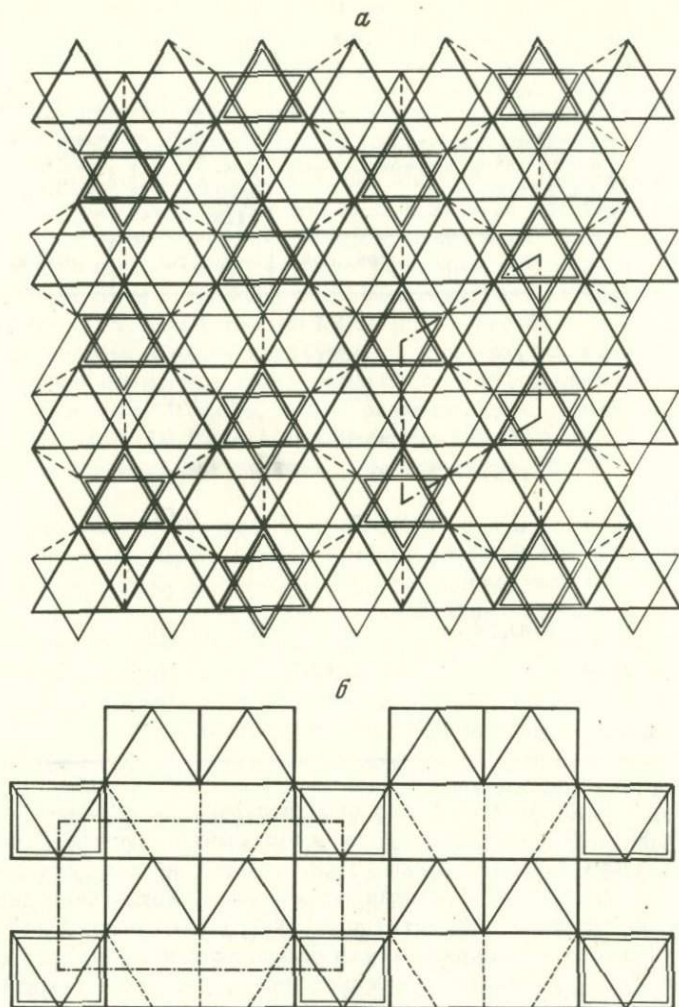


Фиг. 35. Схемы структуры  $\delta'$  -  $\text{FeOOH}$  в трех проекциях

А, В - положения плотной упаковки атомов О в вершинах октаэдров и тетраэдров; с - возможные положения атомов Fe в центрах октаэдров, а, b - такие же позиции в центрах тетраэдров. Сплошной линией в (II) обозначены основания октаэдров и тетраэдров в средней плоскости проекций (I) и (III), пунктиром в (II) - выделены основания этих многогранников нижней и верхней плоскости проекций (I) и (III). Штриховкой в (II) отмечены отдельные тетраэдры в положениях а, b. В правом верхнем углу выделено основание гексагональной ячейки в (II) и отмечены возможные положения а, b, с для атомов Fe

ми структура имела период в 2 слоя, а также чтобы состав вещества удовлетворял формуле  $\text{FeX}_2$  (где X означает О, ОН), слои, заселенные по гематитовому закону, должны чередоваться со слоями, заселенными по антигематитовому закону. Как известно, в первых два заселенных октаэдра чередуются с одним пустым, а во вторых - два пустых с одним заселенным. Выше нами они условно для краткости были обозначены как слой "2/3" и "1/3". В направлении оси с попеременно чередуются пустые и заселенные октаэдры. Эта структура описана как последовательность слоев "... - 1/3-2/3-1/3-2/3-...". Такую структуру имеет соединение  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в котором атомы Cl также заселяют октаэдры благодаря амфотерным свойствам  $\text{H}_2\text{O}$  (Белов, 1947).

Если бы в направлении оси с чередовались слои, заселенные только по гематитовому закону (при этом вещество имело бы сос-



Фиг. 36. Схемы структуры  $\delta\text{-FeOON}$

а - проекция вдоль оси  $c$ , перпендикулярно слоям плотнейшей гексагональной упаковки  $AB\ AB\dots$ ; б - проекция вдоль оси  $a$ , параллельной высотам треугольных оснований октаэдров. Сплошной линией обозначены октаэдры  $\text{FeO}_6$ , расположенные в своем слое по гематитовому мотиву (с чередованием двух заселенных и одного пустого), двойной линией - октаэдры  $\text{FeO}_6$  в смежных слоях, расположенные по антигематитовому мотиву (с чередованием одного заселенного и двух пустых октаэдров). Пунктиром указаны водородные связи, а штрих-пунктиром выделены периоды  $a$ ,  $b$  (а) и периоды  $b_0 = a\sqrt{3}$ ,  $c$  (б)



Таблица 18

Содержание основных компонентов в синтезированных дельта-гидроокислах

Компоненты	$\delta$ -FeOOH, полученный из Fe(OH) <sub>2</sub> действием H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> при pH около 10		$\delta'$ -FeOOH, полученный из р-ра соли Мора и соды при pH около 9,5 в токе воздуха (100 мл/мин)	
	%	молек. кол.	%	молек. кол.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79,22	0,496	80,26	0,504
FeO	0,77	0,011	0,29	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	0,25	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	8,45	0,470	7,91	-
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	11,90	0,337	7,94	-
SO <sub>3</sub>	-	-	0,03	-
CO <sub>2</sub>	0,00	-	1,22	-
SiO <sub>2</sub>	-	-	2,00	-
Сумма	100,34	-	99,40	-
Молек. отношение		0,95:1,00		0,82:1,00
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Аналитик О.Г. Уанова				

тав Fe<sub>2</sub>X<sub>3</sub>), то при периоде в два слоя в структуре имелись бы на элементарную ячейку две колонки из чередующихся пустых и заселенных октаэдров и одна колонка из сплошь заселенных октаэдров, примыкающих друг к другу общими основаниями. Хотя такая анти-арагонитовая структура и известна для LiYO<sub>3</sub> (Н.В. Белов, 1947), для окислов железа она кристаллохимически маловероятна, поэтому при составе Fe<sub>2</sub>X<sub>3</sub> формируется шестислойная структура гематита.

Схемы предлагаемой структуры  $\delta$ -FeOOH приведены на фиг. 36, а и 36б). Как видно, в каждую вершину сходятся три октаэдра. Если они заселены Fe<sup>3+</sup>, то на каждый анион приходится 3/2 положительных зарядов. Если в вершинах октаэдров находятся атомы кислорода, то их полная нейтрализация осуществляется, как и в гётите, протонами, связывающими пары вершин разных октаэдров. На фиг. 36, а эти вершины соединены пунктирными отрезками.

В табл. 19 приведены вычисленные для идеальных моделей значения  $\Sigma F^2$ , определяющие интенсивности рефлексов структур: I -  $\delta'$ -FeOOH с беспорядочным ( $a = a_{\text{min}}$ ), II -  $\delta$ -FeOOH с упорядоченным ( $a = a_{\text{min}}\sqrt{3}$ ) распределением атомов Fe по октаэдрам; III -  $\delta$ -FeOOH с частично упорядоченным распределением атомов Fe по октаэдр-

рам и одинаковой степени заселения атомами Fe (1/2) всех октаэдрических слоев (см. ниже); III - Fe(OH)<sub>2</sub> - ячейка близка к ячейке δ'-FeOOH с  $a = a_{\min}$ . Данные таблицы представляют хорошую основу для диагностики рассматриваемых фаз, хотя из-за отличий реальных структур от идеальных моделей соотношение интенсивностей в действительности может быть несколько иным. При использовании индексов, соответствующих  $a = a_{\min} \sqrt{3}$ , структура II отличается присутствием рефлексов с  $h-k \neq 3n$  (в действительности они слабые и диффузные, практически видны лишь 101, 201, 121). Следует отметить, что Д. Дасгупта (Dasgupta, 1961) для δ-FeOOH отметил присутствие на некоторых рентгенограммах дельта-гидроокисла очень слабого рефлекса 001, который в полном согласии с таблицей невозможен для структуры I и вполне оправдан для структуры II. Все структуры характеризуются одинаковыми интенсивностями рефлексов с  $h-k=3m, l=2n$  и различаются по интенсивностям рефлексов с  $h-k=3m, l=2n+1$ , причем структуры I и II отличаются между собой в меньшей степени, чем структура III от структур I и II.

Предлагаемая структура II (δ-FeOOH) с  $a = a_{\min} \sqrt{3}$  характеризуется упорядоченным, но неравномерным распределением атомов железа по октаэдрам. Поэтому можно себе представить, что для ее образования требуется быстрая кристаллизация вещества, когда атомы не успевают распределиться равномерно. Напротив, предполагаемая для немагнитной разновидности (δ'-FeOOH) структура I с равномерным, но беспорядочным заселением железом половины всех октаэдров ( $a = a_{\min}$ ) может возникнуть при более медленной кристаллизации.

В связи с тенденцией к равномерному распределению атомов трехвалентного железа по межслоевым промежуткам плотнейшей упаковки O, OH, четко проявляющейся в гётите и гематите, описанная структура δ-FeOOH может и не реализоваться в чистом виде. Ее следует рассматривать как предельную. В действительности степень заселения "гематитовых" слоев может быть и меньше, чем 2/3, а степень заселения "антигематитовых" слоев - больше, чем 1/3. В пределах каждого слоя октаэдров с промежуточной (между 1/3 и 2/3) степенью заселения не должно быть трех соседних заселенных или пустых октаэдров.

Расположение подряд трех пустых октаэдров исключено, если целиком заселены все октаэдры, расположенные по антигематитовому закону, а остальные атомы железа размещены так, что нет подряд трех заселенных октаэдров. Возможность заселения подряд трех октаэдров исключена, если октаэдры, расположенные по антигематитовому закону, пустые и атомы железа имеются только в остальных октаэдрах. Вероятно, слои октаэдров формируются по такому принципу в реальных условиях, в связи с чем октаэдры, расположенные по антигематитовому закону, являются либо преимущественно пустыми, либо преимущественно целиком заселенными.

При промежуточной степени заселения слоев октаэдров статистически беспорядочное размещение атомов Fe относится и к осталь-

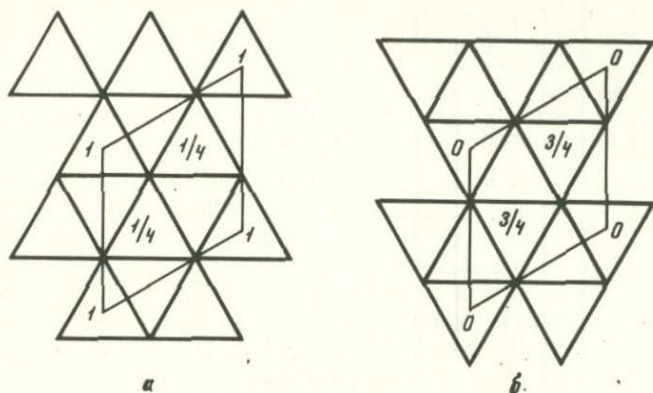


Таблица 19

Округленные численные значения  $\Sigma F^2$  для структур I, II, III

hkl		d	I	$\Sigma F^2$		
I, III	II			I	II	III
001	001	4,60		10		75
002	002	2,30	5	5	5	4
	101	3,16		110	30	
	103	1,44		25	15	
100	110	2,54	90	90	90	90
101	111	2,22	45	60	45	180
102	112	1,69	150	150	150	150
103	113	1,30	15	20	15	60
	201	1,98		50	30	
	203	1,25		15	10	
	121	1,56		60	30	
	123	1,12		20	15	
110	300	1,47	170	170	170	170
111	301	1,39		5		50
112	302	1,23	2	2	2	2

ным октаэдрам, расположенным по гематитовому закону. В частности, если степень заселения слоев октаэдров одна и та же для всех межслоевых промежутков и равна  $1/2$ , то при заселенных октаэдрах, образующих антигематитовый мотив, возникнут слои, в которых из каждых трех расположенных подряд октаэдров один достоверно заселен атомом Fe, а два других - с вероятностью  $1/4$ . Если антигематитовый мотив образуют пустые октаэдры, то в слоях должны чередоваться один пустой октаэдр и два заселенных с вероятностью  $3/4$ . В смежных слоях структуры пустые октаэдры разделяют общие грани с целиком заселенными, а октаэдры, заселенные с вероятностью  $1/4$  - с октаэдрами, заселенными с вероятностью  $3/4$  (фиг. 37). В этой структуре, которую в отличие от структуры II обозначаем как структуру II', эквивалентные октаэдры размещаются по гематитовому и антигематитовому мотивам, в связи с чем структура II', как и структура II', имеет период  $a = a_{\min} \sqrt{3}$ . Однако из-за одинаковой степени заселения последовательных слоев октаэдров ( $1/2$ ) структура II' в отличие от структуры II не может давать рефлексов 001 и 301 в дифракционных картинах (табл. 19). Так как в действительности рефлекс 001 наблюдается, то реальная структура  $\delta$ -FeOOH, если и не отвечает предельной структуре II, должна быть промежуточной между структурами II' и II. Можно представить, что



Фиг. 37. Мотивы верхних граней октаэдров в двух смежных слоях частично упорядоченной структуры  $\Pi'$ ; указано вероятное заселение отдельных октаэдров

$\delta'$ -окисел является разупорядоченной формой  $\delta$ - $\text{FeOOH}$ , в которой либо размеры областей с упорядоченной структурой очень малы, либо распределение атомов по слоям плотной упаковки выравнивается и становится неупорядоченным в пределах отдельных слоев.

#### Дельта-гидроокислы в природных образованиях

Как показывают эксперименты, образование  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  в природной обстановке весьма вероятно, если окисление  $\text{Fe}^{2+}$  происходит в растворах с щелочной реакцией, при этом наряду с  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  может образоваться лепидокрокит. В ряде экспериментов  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  получен при использовании в качестве исходного вещества бикарбоната железа, например, при pH 7,5 и 8,5 и содержании  $\text{Fe} = 20 \text{ мг/л}$  в растворе, который периодически взбалтывался в стакане, т.е. в условиях окисления, вполне сопоставимых с природными. Однако, как и лепидокрокит,  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  в природе может образоваться лишь в тех случаях, когда исключается участие в окислении железа бактерий типа *Gallionella*, *Leptothrix*, *Toxothrix*; иначе возникает ферригидрит. Так как деятельность указанных железобактерий возможна при температурах выше 4 и ниже 25–27° и pH около 7, то наиболее вероятно обнаружить  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  в образованиях, сформировавшихся при пониженной температуре в среде с достаточной аэрацией, особенно при pH выше 7. Такие условия существуют на дне морей и океанов.

Впервые природный  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  был обнаружен нами во внутренних частях плоских железо-марганцевых конкреций со дна Балтийского моря, любезно предоставленных авторам И.М. Варенцовым. В этих конкрециях (фиг. 38а)  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$  входит в состав охристых желтобурых или плотных почти черных концентров. В электронномикр-



Таблица 20

Дифракционная характеристика искусственных и природных дельта-гидроокислов

hkl	Синтезированные дельта-гидроокислы											
	$\delta\text{-FeOOH}$				$\delta'\text{-FeOOH}$							
	Исходные вещества											
	$\text{Fe(OH)}_2$		$\text{Fe(HCO}_3)_2$		$\text{Fe(OH)}_2$		$\text{Fe(HCO}_3)_2$		$\text{Fe(HCO}_3)_2$		$\text{Fe(OH)}_2$ в присутствии $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	
	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l
001	4,5	5	4,5	3								
101	3,1	20	3,1	10								
110	2,54	100	2,54	100	2,54	100	2,54	100	2,54	100	2,54	100
111	2,22	50	2,22	60	2,22	40	2,22	20	2,23	60	2,23	60
112	1,68	40	1,68	40	1,68	20	1,69	25	1,70	50	1,70	35
300	1,47	90	1,47	80	1,47	70	1,47	70	1,47	70	1,475	80

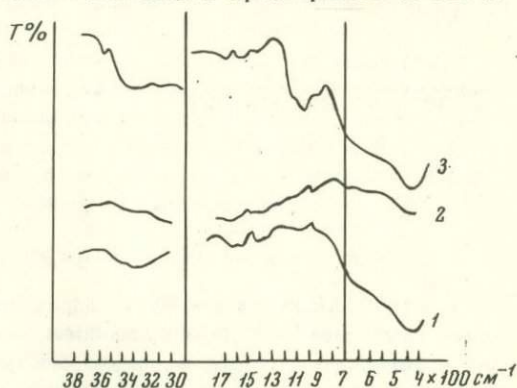
hkl	Природный $\delta'\text{-FeOOH}$							
	Тихий океан		Балтийское море		Белое море		Карское море	
	d	l	d	l	d	l	d	l
001								
101								
110	2,54	100	2,55	100	2,54	100	2,54	100
111	2,23	55	2,21	40	2,21	40	2,21	35
112	1,69	35	1,69	30	1,69	30	1,69	20
300	1,47	90	1,47	90	1,47	90	1,47	80

скопических препаратах устанавливается, что выделения  $\delta^{\prime}\text{-FeOOH}$  в конкрециях представлены, как и в большинстве препаратов синтезированного  $\delta^{\prime}\text{-FeOOH}$ , плоскими частицами неправильной формы и их агрегатами (фиг. 38, б) среди детритных частиц минерала из группы слюд. Края многих чешуек  $\delta^{\prime}\text{-FeOOH}$  загнуты и вследствие этого утолщены. Исходным веществом для  $\delta^{\prime}\text{-FeOOH}$  следует считать карбонат железа  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ .

В последние годы получило подтверждение представление о том, что это вещество, как и соединения марганца, поступает в придонную воду из осадка, в котором благодаря содержанию органического вещества, идут восстановительные процессы и выделяется углекислота; это представление обосновано и для Балтийского моря (Штеренберг и др., 1971). Аналогичные выделения  $\delta^{\prime}\text{-FeOOH}$  установлены авторами в железо-марганцевых конкрециях со дна Тихого океана, Белого и Карского морей. Кроме того он обнаружен в подвергавшихся оглеению почвах из района г. Коломия в Предкарпатье (УССР).

Фиг. 40. ИК-спектры синтезированных дельта-гидроокислов

- 1 -  $\delta$  -  $\text{FeOOH}$ ;  
2, 3 -  $\delta^{\prime}\text{-FeOOH}$



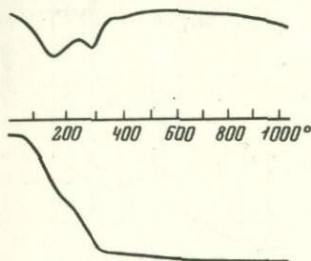
Природный  $\delta^{\prime}\text{-FeOOH}$  представляет новый минерал. Межплоскостные расстояния этого минерала и синтезированных дельта-гидроокислов содержатся в табл. 20.

Обращает внимание сходство спектров дельта-гидроокислов и ферригидрита, которое можно объяснить тем, что в связи со статистическим распределением Fe по октаэдрам в структурах  $\delta$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\delta^{\prime}\text{-FeOOH}$ , как и в ферригидрите могут возникнуть разной длины ограниченные цепочки водородных связей  $[\text{O}_m\text{H}_m]_n$ . Связанные с ними особенности в ИК-спектрах ферригидрита проявляются более четко, чем в спектрах  $\delta$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\delta^{\prime}\text{-FeOOH}$ . Сходство ИК-спектров не снижает принципиальных отличий структур этих минералов, которые определяются закономерностями и периодами повторяемости распределения атомов Fe по октаэдрам, ИК-спектры  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  (фиг. 39, 1) и  $\delta^{\prime}\text{-FeOOH}$  (фиг. 40, 2, 3) однотипны. На спектре менее плохо окристаллизованного  $\delta^{\prime}\text{-FeOOH}$  (40, 3) полосы более интенсивны и четки. По-видимому, с ростом структурной упорядоченности становятся более обычными конечные цепочки водородных связей и увеличивается длина цепочек.



## Выводы

В лабораторных условиях синтезированы при обычных температурах две разновидности дельта-гидроокисла железа — магнитная  $\delta$  —  $\text{FeOOH}$  и немагнитная  $\delta'$  —  $\text{FeOOH}$ . Структура, первоначально предложенная для магнитного  $\delta$  —  $\text{FeOOH}$  (Dasgupta, 1961), в действительности свойственна немагнитному  $\delta'$  —  $\text{FeOOH}$ ; ее особенностью является равномерное, но беспорядочное заселение половины всех октаэдров. В отличие от нее, структура магнитного  $\delta$  —  $\text{FeOOH}$  характеризуется упорядоченным или частично упорядоченным, но неравномерным распределением железа по октаэдрам, приводящим к увеличению периода  $a$  в  $\sqrt{3}$  раза. Магнитный дельта-гидроокисел состоит из более крупных частиц, чем немагнитный или слабо магнитный дельта-гидроокисел (фиг. 31–33).



Фиг. 39. Кривые нагревания (верхняя) и потери веса синтезированного  $\delta'$  —  $\text{FeOOH}$

Как  $\delta$  —  $\text{FeOOH}$ , так и  $\delta'$  —  $\text{FeOOH}$  образуются при быстром течении реакций окисления  $\text{Fe}^{2+}$ .  $\delta$  — гидроокисел возникает в тех случаях, когда окисление протекает особенно быстро; его образование в зоне гипергенеза мало вероятно.  $\delta'$  — гидроокисел получен в лабораторных условиях в слабо кислых и щелочных растворах даже при их слабой аэрации. Природный  $\delta'$  — гидроокисел обнаружен во внутренних частях железо-марганцевых конкреций со дна Тихого океана, Балтийского, Белого и Карского морей, а также в подвергавшихся оглеению почвах.

ОКИСЛЫ ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ  
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ

## ГИПЕРГЕННЫЙ МАГНЕТИТ И МАГГЕМИТ

Первые данные о возможности образования магнетита при процессах гипергенеза появились еще в конце прошлого столетия (Табату, 1893-1894), но в течение продолжительного периода достоверность этих данных оставалась неясной. Лишь в последние 30 лет рядом авторов получены бесспорные доказательства нахождения в земной коре гипергенного магнетита. Однако условия его возникновения не освещены сколько-нибудь детально; обычно отмечается лишь образование минерала в восстановительной обстановке. Для суждения об этих условиях представляют интерес как геологические данные, так и результаты экспериментальных исследований.

## Условия нахождения гипергенного магнетита в природе

Данные различных исследователей позволяют выделить следующие генетические типы месторождений гипергенного магнетита.

1. Осадочные железные руды, залегающие на коре выветривания серпентинитов. Наиболее детально описан гипергенный магнетит, образовавшийся в бассейнах баймакской депрессии (район Халилова, Оренбургская область). Магнетит слагает бобовины, образует прожилки в рудах и корки на серпентинитах. В рудах наблюдаются также гётит (гидрогётит), гематит (гидрогематит), марказит, хлориты и сидерит (Кротов, 1940). Широко развит гипергенный магнетит в осадочных железных рудах Малкинского месторождения на Северном Кавказе, где он образует конкреции, прожилки, прослойки неправильной формы, псевдоморфозы по растительным остаткам; характерна ассоциация магнетита с хлоритом и кальцитом (Талдыкин, 1947).

2. Оолитовые осадочные железные руды и бокситы. Одним из первых вывод о диагенетической природе магнетита минеттовых руд сделал Г.Берг (Berg, 1922); другими диагенетическими минералами тех же руд являются железистые хлориты, сидерит, серный колчедан и др. По Л.Кайё (Cayeux, 1922), в осадочных железных рудах Франции магнетит принимает участие в строении оолитов наряду с сидеритом, кальцитом, хлоритом и гематитом; частью он отлагался путем замещения органогенного карбоната кальция. В нижнемеловых осадочных бокситах западносибирских месторождений, по А.К. Глад-



ковскому и А.К. Шаровой (1955), магнетит вместе с маггемитом входит в состав черных магнитных бобовин, которые заключены в красном немагнитном цементе.

3. Кора выветривания, подвергавшаяся заболачиванию. Резкое изменение условий в коре выветривания от окислительных к восстановительным служило важнейшей предпосылкой для образования магнетита. Возможно, что создание восстановительных условий связано с заболачиванием, которое местами предшествовало полному затоплению территорий с образованием осадочных пород и руд. Примерами могут служить ультраосновные массивы разных районов (Литвиненко, Дроздов, 1962; Эдельштейн, 1960, Яницкий, 1965; Русский, 1969). По А.В. Вторушину и Н.А. Журавлевой (1970), гипергенный магнетит в таких массивах встречается в незначительных количествах и за него частью принимается остаточный гипогенный магнетит. Местами гипергенный магнетит широко распространен в коре выветривания железистых кварцитов Белгородского района КМА. Характерна его ассоциация с сидеритом, реже с хлоритом, пиритом, марказитом (Рахманов, 1958; Калганов, 1966).

4. Торфяные болота. Как показали К.И. Лукашев и В.А. Ковалев (1969), магнетит является одним из минералов торфяников. Его образование в них является результатом частичного окисления двухвалентного железа, которое, по данным указанных авторов, поступает в болота с грунтовыми водами в виде  $Fe(HCO_3)_2$  и первоначально образует коллоидные осадки  $FeCO_3$  и  $Fe(OH)_2$ . Частично новообразованный магнетит в болотах представлен псевдоморфозами по растительным остаткам.

5. Зона гипергенеза рудных месторождений. К.Спирофф (Spiroff, 1938) обнаружил гипергенный магнетит в подвергшихся выветриванию железорудных конгломератах Месаби-Рейндж в шт. Миннесота (США). По Дж.Брауну (Brown, 1943), магнетит содержится в продуктах гипергенного изменения цинковых руд района Лонг-Лэйка (пров. Онтарио, Канада) и Болмэта (шт. Нью-Йорк, США). В Лонг-Лэйке магнетит слагает жилки и вкрапленники в известняке; в сравнении с гипергенным гематитом он образовался в более раннюю стадию. В Болмэте в зоне вторичного сульфидного обогащения тонкозернистый магнетит, образующий смеси с землистым гематитом, является продуктом замещения пирита; как и в Лонг-Лэйке, руды залегают в известняках (Brown, 1936). В Средней Азии в месторождении Туранглы кристаллики гипергенного магнетита установлены в корках гипса, покрывающих пиритсодержащую магнетитовую руду (Винниченко, 1947). Нахождение магнетита среди продуктов гипергенеза магматогенных руд отмечено для г.Магнитной, где распространены его конкреционные образования в нижней части зоны гипергенеза; для исходных пород характерно наличие кальцита и сульфидов (Каминская, 1951).



## О низкотемпературном синтезе и генезисе магнетита

Большинство работ по синтезу магнетита позволяют судить об условиях его образования при высоких или повышенных температурах. Отдельными авторами магнетит получен при комнатных температурах. По-видимому, магнетитом является "черный ферроферрит", полученный Э.Дайссом и Г.Шикорром (Deiss, Schikorr, 1928) из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  при частичном окислении  $\text{Fe}^{2+}$  или при осаждении основаниями из растворов, содержащих соответствующие количества солей  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

По А.Краузе и А.Борковска (Krause, Borkowska, 1963) при отсутствии ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  образование магнетита происходит в области pH от 6,2 до 11,4 ("магнетитовая область"); в присутствии ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ , по данным тех же авторов, магнетит образуется лишь при pH > 11,5. В более поздней работе А.Краузе и И.Игнасиака (Krause, Ignasiak, 1970) указывается на образование магнетита при pH от 5,2 до 12,0.

В.Файткнехт и Г.Келлер (Feitknecht, Keller, 1950) отметили, что из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  при окислении обычно сначала синтезируются темно-зеленые продукты, которые иногда переходят в магнетит.

Проведенные нами опыты показали, что магнетит легко образуется при нахождении осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в маточном растворе при действии кислорода воздуха в почти нейтральной или щелочной среде; в раннюю стадию окисления образуются зеленые продукты, содержащие  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Щелочная реакция особенно благоприятна для образования магнетита, так как она тормозит окисление  $\text{Fe}^{2+}$  вследствие уменьшения диссоциации  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  на ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $(\text{OH})^-$ ; при значениях pH ниже 7 диссоциация  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  более значительна, окисление  $\text{Fe}^{2+}$  происходит быстрее, образуется лепидокрокит. Помимо  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  исходным веществом для его образования могут быть содержащие  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  зеленые промежуточные соединения — зеленые растворенные комплексы и зеленые осадки (протолепидокрокиты).

Использование в качестве исходного вещества свежесожденного  $\text{FeCO}_3$  показало, что щелочная реакция растворов является весьма важной предпосылкой для образования магнетита и из этого соединения. В литературе данные о получении магнетита из карбоната железа отсутствуют. При исходном pH > 7 из  $\text{FeCO}_3$  наряду с магнетитом получен гётит (фиг. 41). В растворах  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  очень быстрое окисление приводит к образованию лепидокрокита, а более медленное окисление способствует возникновению магнетита.

Помимо  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{FeCO}_3$  исходными веществами для синтеза магнетита могут служить растворы, содержащие сульфаты  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при изменении их реакции на щелочную. К.Спирофф (Spiroff, 1938) получил магнетит при комнатной температуре при действии аммиака на раствор, содержащий  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . В работах других авторов (Starke, 1939, Павлов, 1964) имеются указания о получении магнетита действием щелочей на раствор эквивалентных количеств хлоридов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Результаты наших экспериментов

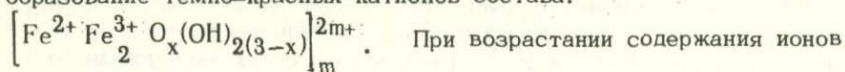
Таблица 21

Данные опытов по синтезу магнетита из растворов  
 $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Соединения в растворе	Реагенты	Конечные продукты
Зеленый осадок, полученный при добавлении аммиака к раствору 1 ч. соли Мора и 2 ч. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Кислород воздуха в контакте с раствором	Магнетит + лепидокроцит
Такой же осадок из раствора 1 ч. $\text{FeSO}_4$ и 2 ч. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	То же	Магнетит
Такой же осадок из раствора 2 ч. $\text{FeSO}_4$ и 1 ч. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	"	То же
Такой же осадок из раствора 1 ч. $\text{FeSO}_4$ и 1 ч. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	"	Магнетит + гётит (мало)
Осадок, полученный из смеси 1 ч. $\text{FeSO}_4$ и 1 ч. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ добавлением раствора $\text{NaOH}$ (5%); реакция сильно щелочная	"	Магнетит + гётит (мало)
Та же смесь + раствор $\text{NaOH}$ (0,5%); реакция щелочная	"	Магнетит

по синтезу магнетита из растворов сульфатов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при обычных температурах, приведенные в табл. 21, подтверждают возможность образования магнетита из сульфатных растворов, содержащих закисное и окисное железо.

С этим представлением согласуются выводы Т. Мисава и его соавторов (Misawa et al., 1974), которые подчеркнули, что в щелочной среде магнетит образуется лишь при медленном течении реакций окисления  $\text{Fe}^{2+}$ : как из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , так и из зеленых ржавчин (протолепидокроцитов). Те же авторы установили, что синтезу магнетита нейтрализацией растворов, содержащих  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , предшествует образование темно-красных катионов состава:





$\text{OH}^-$  в растворе происходит осаждение магнетита, который содержит небольшое количество  $\text{OH}$  или координационной воды. Дальнейшее окисление железа вызывает переход магнетита в маггемит.

Природные воды с щелочной реакцией, в которых может происходить образование магнетита, довольно обычны. По У.Д. Келлеру (Keller, 1960), в областях гумидного климата дождевые воды, которые имеют слабо кислую реакцию (рН от 5,5 до 6,5), обычно становятся щелочными при прохождении через различные вулканические и щелочные породы, наиболее легко подвергающиеся гидrolитическому разложению; воды в вулканогенных породах местами имеют рН до 9,36 (Кузнецов, Кобилев, 1969). Д.Уайт и его соавторы (White et al., 1963) указали, что грунтовые воды из гранитов и гранодиоритов имеют рН от 6,3 до 7,7, а грунтовые воды из габбро, базальтов и серпентинитов — от 5,6 до 8,5. В центральном Казахстане рН подземных вод нередко достигает 8,4 (Бугельский, 1962).

В осадочных железных рудах и в заболоченной коре выветривания наиболее вероятно образование магнетита из карбоната или бикарбоната закисного железа. Ассоциация магнетита с гётитом, установленная в болотах Белорусии, может быть объяснена сезонными колебаниями рН и содержания кислорода в болотной воде. В зоне гипергенеза месторождений, руды которых содержат сульфидные минералы, не исключено образование магнетита из растворов, содержащих сульфаты  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

### О переходе магнетита в маггемит

Данные ряда авторов показали, что синтезированный при комнатной температуре в водной среде магнетит большей частью характеризуется избытком  $\text{Fe}^{3+}$  в сравнении с формулой минерала; лишь в некоторых экспериментах получены магнетиты с теоретическим соотношением  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (Starke, 1939). По В.Файткнехту (Feitknecht, 1959), магнетит, полученный в хлоридных и сульфатных растворах медленным окислением  $\text{Fe}^{2+}$  кислородом при рН  $\sim 8,5$  и  $\sim 13$ , содержал от 43,3 до 80,5%  $\text{Fe}^{3+}$  (теоретическое содержание  $\text{Fe}^{3+}$  в магнетите — 66,7%).

Параметры решетки синтезированного при обычных температурах магнетита, содержащего 70%  $\text{Fe}^{3+}$ , не отличаются от таковых природного магнетита. Наиболее вероятной причиной избыточного содержания  $\text{Fe}^{3+}$  в синтезированных магнетитах следует считать окисление части  $\text{Fe}^{2+}$  в ходе синтеза с образованием  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемита); обнаружение этого окисла, образующего твердый раствор в магнетите, затруднительно, так как оба они магнитны и близки структурно. Очевидно, что рентгенограммы не всегда могут установить примесь в магнетите образовавшегося по нему маггемита (Gokhale, 1961).

Имеются указания (David, Welch, 1956), что природные гипогенные магнетиты при нагревании переходят в гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), а искусственно полученные — в маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Х.Лепп (Lepp,



1957) пришел к заключению, что скорость перехода магнетита в  $Fe_2O_3$  зависит от величины его удельной поверхности и степени совершенства структуры. По Д.Дасгупта (Dasgupta, 1961), природный магнетит переходит в маггемит при более высоких температурах. Существует представление о связи устойчивости дефектной структуры маггемита с содержанием некоторого количества  $H_2O$ . Содержание  $H_2O$  в синтезированном магнетите обычно (Welo, Baudisch, 1934); на этом основании некоторые авторы для него употребляют название гидромагнетит (Feitknecht, Keller, 1950). Типичные синтезированные маггемиты содержат 0,54–0,94%  $H_2O$  (один ион  $H^+$  на 10–20 ионов  $Fe^{3+}$ ). П.Браун (Brown, 1952) обратил внимание на близость порошкограмм некоторых маггемитов и искусственного соединения со структурой шпинели состава  $LiFe_5O_8$ ; этот автор нашел возможным приписать маггемиту с наибольшим содержанием  $H^+$  формулу водородного аналога  $LiFe_5O_8$  т.е.  $HFe_5O_8$  (шпинель с вакансиями).

По В.Файткнехту (Feitknecht, 1959), в электронномикроскопических препаратах синтезированного магнетита наблюдаются пластиночки гидроксилсодержащего окисла железа.

Можно согласиться с Р.Реншоу и К.Роскоу (Reishaw, Roscoe, 1969) в том, что высокая дефектность структуры и содержание небольших количеств  $H_2O$  благоприятствуют переходу магнетита в маггемит при нагревании.

Впервые маггемит как природный минерал был обнаружен в зоне окисления меднорудного месторождения Шафта Каунты в Калифорнии (Sosman, Posnjak, 1925). Позже он был установлен как продукт изменения магнетита (включая титаномагнетит и магнетит, богатый ванадием) в ряде месторождений (Вахромеев, 1942; Овчинников, 1953; Покровская, 1957; Павлов, 1961; Рамдор, 1962; Гребнев, 1969; Chaudhari, 1970). Отмечены также находки маггемита в осадочных железных рудах (Deudon, 1957), бокситах (Гладковский, Шарова, 1955, Бродинская, 1958, Романов и др., 1969), некоторых песчаниках (Hofer, Weller, 1947), в торфяниках (Schwertmann, Heipemann, 1959). Маггемит как продукт изменения магнетита характерен для латеритов (Frankel, 1966; Faniran, 1970) и для коры выветривания некоторых ультраосновных пород (Касьянов и др., 1970). В почвах Гавайских островов содержится много титаномаггемита, образовавшегося по титаномагнетиту (Katsura, Kushiro, 1962).

Различные авторы указывают на тесную ассоциацию маггемита с гематитом, в который он переходит в зоне гипергенеза. Большинство исследователей указывает на образование маггемита в качестве промежуточного продукта при мартитизации магнетита; гематит такого происхождения иногда содержит реликты маггемита (Gheith, 1952). Некоторые выделения маггемита рассматриваются как гидротермальные (Павлов, 1961). Отмечена возможность возникновения гипергенного маггемита при мушкетовитизации гематита (Овчинников, 1952). По П.Рамдору (1962), в Гальване (Мексика) маггемит бобовин образовался из геля гидроокислов железа.

Исходным для образования маггемита обычно считается гипогенный магнетит; в отдельных эндогенных месторождениях он наблюдается обособленно от магнетита (Гребнев, 1969). В некоторых бокситах и латеритах маггемит наряду с магнетитом и гематитом слугает бобовины, которые образовались *in situ* (Гладковский, Шарова, 1955; Бродинская, 1958; Faniran, 1970); по К. Фрэнкелю (Frankel, 1966), в австралийских латеритах маггемит наблюдается в ядрах бобовин, внешние зоны которых сложены гётитом. Имеющиеся данные говорят о возможности замещения маггемитом гипергенного магнетита. Однако маггемит многих кор выветривания, по-видимому, в основном или полностью образовался за счет реликтового гипогенного магнетита. Для австралийских латеритов характерна тесная ассоциация маггемита с гётитом (Frankel, 1966). Изученный нами "маггемит" из латеритов Моа на Кубе также оказался очень тонкой смесью маггемита и гётита.

Высказано допущение о возникновении части маггемита в природе путем дегидратации лепидокрокита (van der Marel, 1951; Matsuo-ka, Sherman, 1961; Гребнев, 1969; McLeod, 1970). Однако необходимые для этого температуры не свойственны той среде, в которой происходит образование главной массы маггемита в природе.

### Выводы

1. Магнетит легко синтезируется в искусственных средах при обычных температурах в растворах с щелочной реакцией. Особенно благоприятные условия для его возникновения создаются при неполном окислении  $Fe^{2+}$ , содержащегося в  $FeCO_3$  или  $Fe(HCO_3)_2$ ; очевидно, так образовалась главная масса гипергенного магнетита в осадочных породах, коре выветривания и почвах. Возможен также синтез магнетита из растворов, содержащих сульфаты  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ; наиболее вероятно возникновение магнетита этим путем в зоне окисления сульфидных месторождений.

2. Маггемит, по-видимому, образуется за счет как гипогенного, так и гипергенного магнетита. Дефектность структуры магнетита благоприятствует его превращению в маггемит; к причинам дефектности структуры магнетита относится наличие в нем в виде твердых растворов некоторых примесей (например, титана и ванадия в гипогенном магнетите), а также несовершенная кристаллизация с захватом воды (гипергенные магнетиты).

### ОКИСЛЫ ЖЕЛЕЗА — ПРОДУКТЫ МОЛОДЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Как следует из экспериментальных данных, ферригидрит представляет неустойчивый минерал, который с течением времени переходит в гематит или гётит. Поэтому его нахождение в природе вероятно лишь в геологических весьма молодых образованиях. Для проверки этого вывода авторами были изучены отложения окислов железа,



имеющие очень небольшой возраст. Часть изученных проб любезно предоставлена авторам Л.М. Лебедевым (Челекен), М.П. Габинетом (Восточные Карпаты), Г.Н. Батуриным (Красное море), М.А. Ратеевым и Г.Мюллером (Санторин), Л.Н. Барабановым и С.К. Гиппом (Курилы), Ю.Ю. Бугельским (Приморье, Забайкалье, Закавказье), В.А. Ивановым (Зап. Африка).

При проведении исследования, результаты которого изложены ниже, было обращено внимание на то, что важным фактором образования водной окиси железа из соединений  $Fe^{2+}$  в природе является ускорение окисления железобактериями, преимущественно *Gallionella* и *Leptothrix*. Как следует из экспериментов О.Ю. Волковой (1939), эти железобактерии ускоряют окисление железа в присутствии кислорода не менее, чем в 1,5–2 раза. По наблюдениям К.Н. Дементьева (1958), в водах Старой Руссы при окислении железобактериями *Gallionella* закисное железо переходит в окисное через 15 мин., а при абиогенном окислении – через двое суток.

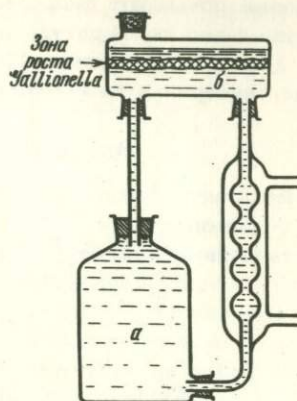
По литературным данным, рост железобактерий *Gallionella* и *Leptothrix* происходит при температурах от 4 до 25 – 27°, для *Gallionella* оптимальная температура роста равна 8–10°, у *Leptothrix* она, возможно, несколько выше (Starkey, 1945; Холодный, 1953; Charlet, Schwartz, 1954). Известны формы *Gallionella*, активные при температуре 47° (Vouk, 1960). Наиболее благоприятные значения pH – около 7, но не ниже 5,4. При повышенных температурах, когда железобактерии не активны, резко усиливается чисто химическое окисление железа, особенно в присутствии кремнезема (в слабо кислых и слабо щелочных растворах), а также алюминия (в щелочных растворах). Нормальный рост *Gallionella*, как следует из опытов, может происходить при Eh от – 95 до +405 мв.

Получение бактериальных осадков в лабораторных условиях с использованием монокультуры *Gallionella ferruginea* в конвекционной проточной установке Перфильева (Перфильев, Габе, 1964) было осуществлено В.В. Балашовой.

Принцип действия установки основан на создании в ней конвекционных токов вследствие разницы температуры, которая возникает при нагревании или охлаждении части установки: среда в бутылке имеет комнатную температуру, а среда внутри трубки холодильника Шиффа охлаждается водопроводной водой (поступление и выход водопроводной воды в холодильник указаны стрелками). Проточная установка (фиг. 42) к засеву подготавливалась в следующей последовательности.

1. Через бутылку с профильтрованной природной водой 5 мин. продувалась  $CO_2$  для удаления избытка кислорода и доведения pH до 6,2–6,8.
2. На дно бутылки (а) вносились кусочки железной проволоки для понижения окислительно-восстановительного потенциала среды, что необходимо для развития анаэробной микрофлоры, участвующей в восстановлении железа.
3. В проточную камеру вносился железистый осадок, содержащий колонии *Gallionella*.

Фиг. 42. Проточная установка Перфильева



Через 7-10 дней в проточной камере (б) в узкой зоне начинался рост колоний *Gallionella*, который обеспечивался в основном 1) поступлением из бутылки в камеру с конвекционными токами воды с  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , 2) поступлением через корковую пробку проточной камеры небольших количеств кислорода. В зоне роста *Gallionella* выделяется в виде водной окиси биогенно-окисленное железо. Изучение полученных таких путем свежих осадков показало, что они состоят из характерных для *Gallionella* реликтов, дающих микродифракционные картины ферригидрита. В небольшом количества в осадках содержится гётит, выделения которого резко отличаются от сложенных ферригидритом реликтов *Gallionella* (фиг. 43, 44). Вероятно, образование этого гётита связано с абиогенным окислением  $\text{Fe}^{2+}$  после прекращения роста железобактерий.

Бактериальный осадок водной окиси железа, полученный с использованием культуры *Gallionella* и находившийся в маточной среде два года, лишь в небольшой части оказался сложенным ферригидритом, основная же его масса подверглась превращению в гётит (фиг. 45). Как следует из экспериментальных данных, такое превращение легко происходит в растворах с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Очевидно, что в рассматриваемом случае переход ферригидрита в гётит происходил после превращения деятельности *Gallionella* под действием тех ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , которые поступили в осадок. В некоторых осадках, образовавшихся при слабом росте *Gallionella* в лабораторных условиях, содержатся частицы лепидокрокита, образование которого следует связать с процессами медленного абиогенного окисления  $\text{Fe}^{2+}$ . Ни в одном случае в свежих осадках не обнаружены бактериальные реликты, сложенные гётитом или лепидокрокитом. Образование ферригидрита в опытах В.В. Балашовой происходило также при использовании железобактерий *Siderococcus*.

Как следует из опытов, помимо неорганических соединений  $\text{Fe}^{2+}$  железобактерии *Gallionella* могут выделять окислы железа в виде ферригидрита и из низкомолекулярных органических соединений, например, из нитрата  $\text{Fe}^{2+}$ ; показано, что из этого же соединения ферригидрит в виде частиц, которые в электронномикроскопических препаратах имеют неправильную форму, синтезируют бактерии *Naumaniella* (фиг. 46) (культура получена от Т.В. Аристовской).

В сильно кислых растворах в окислении железа большую роль играют бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* (фиг. 47, по Трудингеру),



которые повышают скорость перехода  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  в 5–10 раз; оптимальная температура для их развития равна  $30^{\circ}$  (от  $15$  до  $40^{\circ}$ ), рН 1,8–3,5 (Ляликова, 1970; Trudinger, 1971). Однако реликты этих бактерий в железистых осадках практически неразличимы.

### Отложения холодноводных источников

Воды источников, выходящих на земную поверхность, представляют подземные воды, частью нагретые, с различным содержанием растворенных веществ. При минерализации более 1 г/л воды называются минеральными. Обычны подземные воды с ничтожным содержанием железа. Такие воды вскрыты, например, многими скважинами на территории областей Воронежской, Липецкой, Тамбовской; более редки на территории этих областей воды, содержащие до 2,94 мг/л Fe в виде  $Fe(HCO_3)_2$  (Седых, 1968). Вместе с тем известны подземные воды с более высоким содержанием железа. При выходе вод на поверхность  $Fe^{2+}$  окисляется и выпадают водные окислы  $Fe^{3+}$ . Для изучения их природы авторами был использован материал из разных районов. Определение реликтов железобактерий в осадках выполнено В.В.Балашовой и Н.Н.Ляликовой. Данные о химическом составе вод содержатся в табл. 22; в табл. 23 приведены данные химических анализов некоторых ферригидритов. Сухие осадки имеют землистое сложение.

Источники курорта Марциальные воды. Находятся на расстоянии около 55 км к ССЗ от Петрозаводска. У выходов источников пробурены скважины. Из них скважина № 1 остановлена в диабазе, а скважина № 3 – в углистых сланцах с пиритом. Температура воды около  $5^{\circ}$ . У естественных выходов и у устьев скважин из вод отлагается водная окись железа. Осадок у устья скв. № 1, для воды которой характерны близкая к нейтральной реакция и небольшое преобладание  $HCO_3^-$  над  $SO_4^{2-}$ , представляет ферригидрит, слагающий реликты *Gallionella* и *Leptothrix*.

Вода скв. № 3 имеет кислую реакцию и не содержит бикарбонатных ионов; содержание железа в ней, по опубликованным данным (Васильев, 1955), достигало 88 мг/л. Проба, взятая в 10 м от устья скважины, состоит из гётита, образование которого происходило при окислении железа ферросульфата атмосферным кислородом при низких рН.

Источники Липецка. Железистые воды района Липецка, которые в прошлом использовались для лечебных целей, имеют температуру  $8-9^{\circ}$  и минерализацию до 505 мг/л. Вода происходит из четвертичных и неогеновых песчаных отложений. М.Р. Преображенская (1932) в водах источников установила железобактерии: *Gallionella*, *Leptothrix ochracea*, *Leptothrix (Toxothrix) trichogenes*. Изученный нами свежий осадок водной окиси железа, который выделился из воды Промскважины Липецкого завода силикатного кирпича, состоит из сложённого ферригидритом реликтов железобактерий, в основном *Gallionella*.

Таблица 22  
Состав родниковых и рудничных вод (в мг/л)

Компоненты	Липецк	Полострово	Кашин (скв. 13)	Крюково	Жосалы		Караоба
					скв. 257	скв. 266	
CO <sub>3</sub>	0,0	0,00	9,60	7,80	-	-	-
HCO <sub>3</sub>	58,56	59,78	292,80	154,94	-	63,44	96,38
Cl	36,86	47,79	19,10	2,73	40,14	157,97	297,06
HSO <sub>4</sub>	-	-	-	-	33,95	-	-
SO <sub>4</sub>	125,92	27,73	53,50	11,50	507,84	594,62	981,02
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-	-	-	-	1,33	2,90	-
F	-	-	-	-	46,70	8,05	371,73
Na	23,50	23,00	68,89	4,36	49,29	148,10	4,70
K	3,92	5,50	5,87	1,25	3,50	4,40	208,25
Ca	59,62	29,38	32,86	29,25	84,97	164,46	38,30
Mg	5,23	7,54	21,15	16,81	28,83	38,67	11,95
Mn	-	-	-	-	1,53	4,76	40,05
Fe	53,40	43,96	7,42	0,84	14,00	0,04	-
Al	-	-	-	-	10,80	-	0,41
Zn	-	-	-	-	0,15	0,02	0,04
Cu	-	-	-	-	0,02	0,02	-
Минерализация	367,01	244,68	511,19	229,48	823,05	1187,45	2049,89
pH	6,20	6,05	7,52	7,65	2,90	6,85	7,00

Аналитик И.Б. Никитина



Таблица 23

Состав ферригидрита из отложений холодноводных источников

Компоненты	Марциальные воды		Липецк		Кашин, скв. № 13	
	%	молек. кол.	%	молек. кол.	%	молек. кол.
SiO <sub>2</sub>	5,60	0,093	5,00	0,080	6,42	0,107
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	0,010	1,25	0,012	0,66	0,006
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,97	0,394	57,35	0,359	58,60	0,366
FeO	3,63	0,050	0,41	0,006	2,20	0,031
MnO	-	-	0,06	0,01	0,14	0,002
MgO	Следы	-	0,54	0,013	0,30	0,007
CaO	-	-	4,00	0,071	1,00	0,018
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	14,13	0,785	9,16	0,508	10,03	0,557
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	11,00	0,611	22,46	1,247	20,53	1,131
Cl	0,00	-	Следы	-	Следы	-
SO <sub>3</sub>	1,37	0,017	Нет	-	Нет	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-
-O=Cl <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
Сумма	99,70		100,23		99,88	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,99:1,00		1,41:1,00		1,52:1,00

Окончание таблицы 23

Компоненты	Восточные Карпаты, Великая речка		Караоба		Теоретический состав, %	
	%	молек. кол.	%	молек. кол.	2,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 4,5H <sub>2</sub> O. (ферригидрит)	FeOOH
SiO <sub>2</sub>	4,66	0,077	6,00	0,100	-	
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,66	0,008	-	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Следы	-	3,00	0,029	-	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,38	0,340	63,03	0,394	83,12	89,86
FeO	2,16	0,030	0,67	0,009	-	
MnO	0,06	0,001	0,15	0,002	-	
MgO	0,42	0,010	0,11	0,003	-	
CaO	2,43	0,043	1,06	0,019	-	
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	-	-	0,24	0,002	-	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	13,73	0,762	4,23	0,235	16,88	10,14
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	15,00	0,832	18,13	1,006	-	
Cl	0,13	0,004	-	-	-	
SO <sub>3</sub>	0,00	-	0,36	0,004	-	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,21	0,051	-	-	-	
CO <sub>2</sub>	-	-	2,14	0,049	-	
C	-	-	0,09	0,008	-	
-O-Cl <sub>2</sub>	0,03	-	-	-	-	
Сумма	100,21		99,87		100,00	100,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		1,00:2,24		1,00:0,59	1,00:1,80	1,00:1,00

Аналитик В.А. Молева



Полюстровский источник в Ленинграде. Вода этого источника (табл. 23), которая широко используется для розлива, происходит из межморенных песков с прослоями глин. Температура воды 6°. В ней обнаружены железобактерии: *Gallionella*, *Leptothrix ochracea*, *Leptothrix (Toxothrix) trichogenes* (Преображенская, 1930). Водная окись железа из плексигласной водомерной трубы и из отстойника под ней оказалась состоящей из ферригидрита, дающего четкие дифракционные картины. Его выделения слагают реликты *Gallionella* (фиг. 47). Величина кристаллитов ферригидрита около 30 Å. В водомерной трубе ферригидрит под действием растворов с ионами  $Fe^{2+}$  частично перешел в гётит (фиг. 48).

Источники Кашина. Минеральные воды Кашинского курорта (табл. 23) выводятся на поверхность несколькими буровыми скважинами в долине р. Маслятки с глубины до 100 м из четвертичных суглинистых и песчано-глинистых отложений. Температура воды 6,5°. На выходах из нее выделяется осадок водной окиси железа, которая слагает остатки железобактерий, главным образом *Leptothrix*; в меньшем количестве наблюдаются реликты *Gallionella*, изредка — *Toxothrix trichogenes* (фиг. 49, 50). Сложенные водной окисью железа остатки микроорганизмов дают дифракционные картины протоферригидрита.

Источники Тянь-Шаня. В устье р. Чон-Кызылсу на высоте 2500 м из-под задернованного подножья скальных выходов гранитоидных пород выходит источник, из воды которого (рН 6,4–6,75) в участке ее замедленного течения выделяются окислы железа. В основном это ферригидрит, слагающий реликты *Gallionella* и *Leptothrix*. Между ними наблюдаются волокна лепидокрокита (фиг. 51). Некоторые осадки состоят из лепидокрокита или гётита без бактериальных реликтов. Очевидно, образование лепидокрокита и гётита происходило в периоды прекращения бактериальной деятельности.

Источник в лесу у ст. Крюково под Москвой. Вода источника просачивается на поверхность из четвертичных отложений. Температура ее 6°. В табл. 22 приведены данные анализа ее пробы, взятой осенью 1971 г. Весной 1972 г. в период паводка вода имела рН 7,4 и  $Eh$  360±50 мв; содержание железа в ней понизилось до 0,15 мг/л. В декабре 1972 г. вода (рН 7,6) содержала (мг/л):  $Fe^{2+}$  — 0,65,  $Mg$  — 16,26,  $Ca$  — 85,37,  $Cl$  — 8,16,  $SO_4$  — 94,08. Основная масса осадка представлена футлярами *Leptothrix*; менее обычны реликты *Gallionella*; те и другие сложены протоферригидритом (фиг. 52).

Источники Восточных Карпат. По М.П. Габинету (1967), в поймах рек у подножия высот, сложенных менилитовыми сланцами, из вод источников отлагаются коллоидные водные окислы железа. При высыхании они приобретают вид охр, кривые нагревания которых характеризуются наличием экзотермического пика около 300°. Пик около 300° при отсутствии примеси органического вещества является диагностической особенностью ферригидрита. Электронографическое изучение образцов, любезно предоставленных автором М.П. Га-

биетом, показало, что действительно ферригидрит является главной составной частью отложений источников, вытекающих из аргиллитов менилитовой серии в потоке Великая Речка и по реке Быстрице Надворнянской. Основная масса осадка сложена футлярами *Leptothrix* (фиг. 53), кроме того наблюдаются реликты *Toxothrix trichogenes* (фиг. 54).

Горы Кызылрай в степной части Казахстана. В долинах этого массива из гранитов и эффузивных пород выходят многочисленные источники с ничтожным (до 0,03 мг/л) содержанием железа. В летний период многие из ручьев, которые питаются водами источников, разбиваются на мелкие бочажки с застойной водой. Благодаря обилию органического вещества, растений в детрите таких бочажков интенсивно протекают восстановительные процессы, в растворах появляется  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , что делает возможной деятельность железобактерий с образованием хлопьев ферригидрита (протоферригидрита). В изученных препаратах они состоят из реликтов *Leptothrix ochracea* и *Toxothrix trichogenes*.

Курорт Жосалы в Карагандинской области. Водные окислы железа отлагаются из источников на склонах сопки Жосалы. Вода происходит из туфогенно-осадочной толщи  $D_2$ - $D_3$  (акбастауская свита). Глубина водного горизонта до 100 м (глубина развития трещиноватых пород); питание его происходит за счет атмосферных осадков.

Воды Жосалинских минеральных вод (табл. 23) имеют реакцию от кислой до нейтральной. Их температура 5-7°. Содержание Fe достигает 110 мг/л; в качестве источника железа указывается пирит, содержащийся в породах туфогенно-осадочной толщи (Гидрогеология СССР, 1970). Были изучены две пробы водных окислов железа: 1) осадок из воды скв. № 257, скопление которой наблюдается на заболоченном участке; состоит из гётита, выделения которого способствовала высокая кислотность раствора, исключающая образования ферригидрита и лепидокрокита; 2) осадок из воды скв. № 266 с глубины около 8 м, выпавший через 3 дня после взятия пробы в результате окисления железа (рН воды 6,85), состоит из сложенных ферригидритом реликтов железобактерий с небольшим количеством лепидокрокита и гётита; их образование, вероятно, произошло после прекращения деятельности железобактерий.

Источники Закавказья. Ферригидрит в виде реликтов железобактерий или как главный минерал железистых осадков обнаружен в источниках Турш-су, скв. № 15 (рН воды 6,4) и Ширлан-су, скв. № 11 (рН воды 6,4) в Азербайджане. В Грузии в нижнем роднике по р. Гвандра (рН 6,3) железистый осадок нацело состоит из сложенных ферригидритом реликтов *Gallionella*, а в среднем течении р. Хейцквара (рН 6,4) - из гётита, выделения которого в электронномикроскопических препаратах весьма напоминают реликты *Gallionella* (фиг. 55) и, вероятно, представляют продукт трансформации ферригидрита при воздействии растворов с  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  в периоды, когда активность железобактерий была весьма слабой; с этим со-



ласуется наличие в тех же осадках гётита, кристаллизовавшегося непосредственно из раствора с образованием характерных звездчатых двойниковых сростаний (фиг. 56).

Источники Западной Африки. На территории Либерийского штата местами в переходной зоне от коры выветривания к залегающим ниже породам имеется серия малодобитных источников, вода которых стекает по склонам. Ее минерализация очень низкая. Из некоторых источников на расстоянии 1–6 м от выхода воды на поверхность выпадают коллоидные осадки водных окислов железа (Броновой и др., 1970). В распоряжении авторов были осадки одного из источников, вода которого выходит на поверхность в борту террасы, сложенной продуктами выветривания силурийских сланцев и алевролитов.

По данным В.А. Иванова, температура воды равна  $27^{\circ}$ , pH на выходе воды 5,7, а несколько ниже по течению – 6,3. Сухой остаток – 156 мг/л. Главным анионом является  $\text{HCO}_3^-$  (49 мг/л), в очень небольших количествах содержатся  $\text{SO}_4^{2-}$  (9 мг/л),  $\text{Cl}^-$  (1 мг/л), и  $\text{NO}_3^-$  (1 мг/л); катионы представлены  $\text{Na}^+$  (11 мг/л),  $\text{Ca}^{2+}$  (5 мг/л),  $\text{Mg}^{2+}$  (4 мг/л). В растворе содержится не менее 4 мг/л Fe, до 10 мг/л или более Al и до 35 мг/л  $\text{SiO}_2$ .

Несколько ниже выхода источника из его воды выделяется бурый осадок, состоящий из преобладающего ферригидрита, частицы которого в электронномикроскопических препаратах имеют неправильную форму (фиг. 57). Реликты железобактерий не обнаружены.

Источники Кавказских минеральных вод. Изучены железистые осадки Кисловодска, Эльбруса, Кумского месторождения, Домбайской долины, Железноводска и Пятигорска; реликты железобактерий в них не обнаружены. Для Железноводска это ранее было отмечено О.Ю. Волковой (1939).

Широко известные нарзаны Кисловодска и его окрестностей представляют углекислые гидрокарбонатно-сульфатные кальциево-магниевого воды, содержащие большое количество свободной углекислоты (1,3 – 3,5 г/л). Образование нарзанов связано с циркуляцией вод атмосферного происхождения. Температура их  $12,0 - 17^{\circ}\text{C}$ .

В резервуарах нарзанов отлагаются окислы железа, та или иная часть которых относится к продуктам коррозии металлических стенок резервуаров. Наиболее высокое содержание железа (14 – 25 мг/л) характерно для сульфатного нарзана, происходящего из отложений титона; ему свойственна и наибольшая общая минерализация. Каптажний нарзан происходит из верхнего водоносного горизонта валанжина; он сильно разбавлен атмосферной водой и отличается низким содержанием железа (0,7–3,6 мг/л). Доломитный нарзан циркулирует в породах нижнего водоносного горизонта валанжина; по содержанию железа (4,5–14 мг/л) и общей минерализации он занимает промежуточное положение между сульфатным и каптажными нарзанами.

Железо во всех нарзанах до их выхода на поверхность содержится в закисной форме. После выделения части углекислоты и гидроокис-



лов железа в пробах минеральных вод величина рН составляла: доломитный нарзан — 6,80; сульфатный нарзан — 6,75; смесь каптажного, доломитного и сульфатного нарзанов — 6,95. Во всех изученных нами пробах из резервуаров кисловодских нарзанов осадок водной окиси железа состоит из гётита, который образовался при абигенном окислении железа.

Пробы окислов железа, выделившихся из нарзана Кумского месторождения (рН 6,4, Fe — 30 мг/л), взятые в ноябре 1970 г. у устья скважины, оказались состоящими из лепидокрокита, что следует объяснить медленным окислением  $Fe^{2+}$  при низких температурах. Это же характерно для отложений водных окислов железа в выходах нарзана на склоне г. Эльбрус: в источнике Состарле (рН 5,5) на высоте около 2200 м, где пробы были взяты в январе, гидроокислы железа также представлены лепидокрокитом.

В Домбайской долине на высоте 1630 м из нарзанной воды после потери большого количества углекислоты на расстоянии 7 м от места выхода источника на поверхность отлагается протоферригидрит, слагающий реликты *Gallionella* и *Leptothrix*; частью он замещен гётитом. Из прозрачной воды этого источника в стеклянной бутылке по истечении 1,5 месяца выделился осадок, состоящий из сложенных протоферригидритом реликтов *Gallionella*.

Минеральные воды Железноводска являются гидрокарбонатно-сульфатно-натриево-кальциевыми с большим количеством свободной углекислоты. В источнике № 1 (штольня на склоне г. Железной) вода происходит из трахитов с глубины до 50 м. При окислении содержащегося в ней  $Fe^{2+}$  (5 мг/л) образуется водная окись железа. Вследствие высокого содержания свободной углекислоты окисление происходит относительно медленно; поэтому водная окись железа представлена лепидокрокитом. Во Владимирском источнике, вода которого происходит из толщи глинистых сланцев с глубины 65 м, содержание железа почти такое же, как в воде ист. № 1, а содержание свободной углекислоты значительно ниже; в источнике происходит выделение окиси железа в виде гётита (все пробы взяты в январе).

Источники Пятигорска весьма разнообразны. Минеральные воды происходят, в основном, из разных горизонтов меловой толщи. Изученный авторами железистый осадок из каптажа Пушкинского источника состоит из гётита. Его образование оказалось возможным благодаря достаточно быстрому течению окисления железа при сильной аэрации воды в отсутствие железобактерий.

### Новообразования в горных выработках, пещерах, почвах

Месторождения Алтая. Изученные авторами новообразования первоначально представляли богатые водой глинообразные или гелеобразные осадки, отложенные из медленно стекавших по стенкам горных выработок рудничных вод, которые просачивались по трещинам через сульфидные руды. В Лениногорском и Белоусовском мес-

торожения температура растворов, из которых они выделились, не превышала  $10^{\circ}$ . Сухие железистые осадки имеют вид ржаво-бурых железных охр. Минералом железа в них является ферригидрит, слагающий реликты железобактерий. Величина его кристаллитов составляет  $20-30^{\circ}\text{A}$ . Помимо агрегатов ферригидрита в железистых осадках из Лениногорского и Белоусовского месторождений содержатся частицы слюды и галлаузита. Форма выделений ферригидрита из Белоусовского месторождения в электронномикроскопических препаратах показана на *фиг. 58*.

Месторождение Караоба в Голодной степи. Студневидные охряножелтые натеки водных окислов железа обнаружены на глубине 180 м на стенке штрека в гранитах по жиле, содержащей пирит и вольфрамит, около трещины, из которой вытекает струйка воды (рН 6,75-6,9 после выделения железистого осадка). Водная окись железа представлена ферригидритом в виде реликтов железобактерий *Gallionella* (*фиг. 59*).

Месторождения Забайкалья. Значительный интерес представляют железистые новообразования в горных выработках Савинского (№ 5) месторождения, рудное тело которого имеет пластообразную форму, и содержит пирротин, галенит, сфалерит и др. минералы. Вмещающие породы в основном представлены чередующимися известняками и сланцами (глинистыми и др.). Грунтовые воды, просачивающиеся в горные выработки, являются сульфатно-гидрокарбонатными или гидрокарбонатно-сульфатными с очень незначительным содержанием хлоридов; их рН от 7,2 до 8,0. Железистые новообразования со второго горизонта (рН воды 7,8) оказались нацело состоящими из гётита, выделения которого (*фиг. 60*) морфологически весьма сходны с выделениями ферригидрита, образовавшимися при участии *Gallionella*. В образцах с третьего горизонта (рН воды 7,4) сходство выделений новообразованных водных окислов железа (*фиг. 61*) с реликтами *Gallionella* еще больше; эти выделения состоят из гётита и ферригидрита. Образование гётита следует связать с превращением ферригидрита под действием растворов с ионами двухвалентного железа в периоды прекращения деятельности железобактерий. В Каменском месторождении (рН воды 7,2) железистый осадок состоит из сложенных протоферригидритом реликтов *Leptothrix* и *Gallionella*.

Бакал на Южном Урале. Ферригидрит (протоферригидрит) является типичным новообразованием в карьерах и подземных выработках этого месторождения. Обычно он слагает реликты *Gallionella*. В некоторых выделениях ферригидрит частично земешен гётитом. Источником  $\text{Fe}^{2+}$  служат сидериты, через которые просачиваются воды с атмосферной углекислотой.

Керченский полуостров. С бактериальным окислением железа сидерита связано образование ферригидрита в извлеченных на поверхность влажных "табачных" рудах. Выделения ферригидрита представлены дисковидными реликтами *Gallionella*; более обычные в тех же рудах новообразования гётита представлены выделениями неправильной формы.



Хайдаркан (Средняя Азия). Ферригидритом сложены новообразования на стенках пещер в известняках (фиг. 62). Типичные бактериальные реликты в них не обнаружены. Выделения ферригидрита в электронномикроскопических препаратах состоят из частиц неправильной формы (фиг. 62).

По данным Т.Джексона и У.Келлера (Jackson, Keller, 1970), на острове Гавайи на базальтовых лавах излияний 1907 и 1926 гг. под лишайниками имеются очень тонкие (около 0,15 мм) корочки продуктов выветривания, состоящие в основном из водной окиси железа, природа которой указанными авторами не определена. Однако ее рентгеновская дифракционная картина и кривая нагревания с экзотермическим пиком при  $300^{\circ}$  не оставляют сомнения, что это ферригидрит. Образцы собраны в 1970 г.; возраст ферригидрита не превышает 60 лет. Его образование, вероятно, происходило при участии железобактерий.

Т.Иваса (Iwasa, 1965) описал рентгеноаморфный продукт из почв рисовых полей Японии, который идентичен с ферригидритом по кривой нагревания; его образование связывается с жизнедеятельностью железобактерий *Leptothrix ochracea*. Молекулярное отношение  $\text{H}_2\text{O}^+ : \text{Fe}_2\text{O}_3$  в этом веществе равно 1,77 : 1,00, т.е. очень близко к теоретическому для формулы ферригидрита ( $\text{H}_2\text{O}^+ : \text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 1,8:1,00$ ).

#### Отложения окислов железа из термальных вод на морском дне

Кальдера Санторина. В кальдере вулкана Санторин (Эгейское море) на морское дно выходят источники с температурой воды до  $30 - 40^{\circ}$  (температура морской воды около  $17^{\circ}$ ). Воды части их относятся к группе углекислых вод с бикарбонатом  $\text{Fe}^{2+}$ ; при смешении вод источников с морской водой (рН 8,4, по Пушкиной, 1967) под воздействием растворенного в морской воде кислорода образуется рентгеноаморфная водная окись железа (Harder, 1960, 1964), дающая на кривых нагревания эндотермический прогиб при  $180^{\circ}$  и экзотермический подъем при  $340^{\circ}$  (Бутузова, 1968).

В бухте у юго-западного берега острова Нео Камени толщина слоя железистого осадка достигает 70 см. Его верхняя часть (25-40 см) сложена ржаво-бурым или оранжево-красным илом, в котором железо в главной массе содержится в виде водной окиси (Бутузова, 1969); нижний слой осадка, по Х.Хардеру, состоит из гидрозакиси железа. В нашем распоряжении были три образца буроватого железистого осадка из бухты у острова Нео Камени.

1. Охристое вещество, образующее корку мощностью 1-2 см на вулканогенных породах у уреза воды. Содержит слабо окристаллизованный ферригидрит-протоферригидрит.

2. Железисто-глинистый ил из слоя донного осадка 0 - 1,5 см от его поверхности. Содержит гётит с плохо упорядоченной структурой, небольшое количество ферригидрита и протоферригидрита.

3. Там же, ил из слоя 1,5 - 2 см от поверхности; содержит ферригидрит.

В изученных образцах ферригидрит представлен округлыми агрегатами кристаллитов; гётит образует скопления неправильной формы, состоящие из тончайших частиц.

В железистом осадке много кремнезема (в виде опала и остатков кремневых организмов). Реликты железобактерий типа *Gallionella* и *Leptothrix* в наших образцах не обнаружены, но некоторые электронномикроскопические фотографии указывают на их возможное участие в образовании водной окиси железа.

Такого же типа осадки установлены у острова Стромболи в Тирренском море (Bonatti et al., 1971), данных о природе их окислов железа нет.

Впадины Красного моря. Исследования последних лет позволили установить в Красном море впадины глубиной от 2066 до 2220 м с отложениями водной окиси железа. Отмечено, что в основном она представляет рентгеноаморфную ферригидроокись, подчиненную роль играет гётит, изредка встречается лепидокрокит (Netman, Rosenberg, 1969).

Температура воды у дна впадины Атлантис II (глубина до 2170 м) в 1966 г. была равна 56,5°, а в 1971 г. она повысилась до 59,2° (Brewer et al., 1971); температура воды Красного моря вне впадины — от 26 до 30°. Содержание Fe в горячем рассоле из впадины Атлантис II — до 107 мг/л. pH горячего рассола 5,0–6,5; pH воды Красного моря вне впадины 8,17. Из анионов в горячих рассолах главную роль играет Cl<sup>-</sup> (156 г/кг); в резко подчиненных количествах в них содержатся SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0,84 г/кг) и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,14 г/кг).

Опыты Дж. Бишоффа (Bischoff, 1969) показали, что рентгеноаморфная водная окись железа из впадин Красного моря после нагревания в течение нескольких дней в запаянных стеклянных трубках при 115° в рассоле из той же впадины перешла в гематит, тогда как гётит в указанных условиях не изменился даже в течение нескольких месяцев. Это позволяет считать, что изученная ферригидроокись представляет ферригидрит. На некоторых рентгеновских порошкограммах водной окиси железа из впадин Красного моря, по М. Хартманну и Л. Ломанну (Hartmann, Lohmann, 1968), имеется широкая двойная полоса, приблизительно отвечающая интервалу значений  $\lambda$  2,50–2,56 Å; в этой же области лежит наиболее интенсивная линия ферригидрита.

В нашем распоряжении были железистые осадки из впадины Дискавери (колонка 1540 судна "Академик С.И. Вавилов"); эти осадки обогащены легко растворимыми солями, в основном NaCl (Батурин и др., 1969). Общая длина колонки — 387 мм. Температура воды у дна впадины (глубина до 2220 м) равна 44,7°. Горячий рассол содержит: Cl — 155,3 г/кг; SO<sub>4</sub> — 0,70 г/кг; Na — 93 г/кг; Ca — 5,12 г/кг; Fe — 3 мг/кг; Si — 3 мг/кг; pH — 6,5 (Emery et al., 1969). Окраска железистого осадка с солями красновато-бурая до оранжевой. Его нерастворимыми в воде составными частями являются ферригидрит и глинистые минералы. Бесспорные реликты железобактерий не обнаружены. Однако некоторые каркасные выделения фер-



ригидрита (фиг. 63) напоминают по форме сравнительно редкие агрегаты реликтов *Gallionella*.

Образование ферригидрита во впадинах Красного моря явилось результатом быстрого окисления кислородом морской воды закисного железа нагретых рассолов. Выделение гётита и лепидокрокита из рассолов впадины Атлантис II, по-видимому, было возможно в периоды, когда окисление шло медленнее.

Характерно, что ферригидрит сохранился в осадках Красного моря, возраст которых составляет около 60 тысяч лет. Это говорит о медленном течении самопроизвольной перегруппировки атомов в его структуре с образованием гематита.

Океанические поднятия. Скопления коллоидных водных окислов железа, образование которых связывается с поздней стадией вулканической деятельности, частью представлены обогащенными прослоями, в которых водные окислы железа обособлены от окислов марганца или образуют с ними смеси. Связь с вулканизмом подтверждается наибольшей концентрацией железа в осадках, приуроченных к участкам вулканической активности. Предполагается, что материал, поступавший на морское дно, испытывал то или иное перемещение (Boström et al., 1969; von der Borgh, Rex, 1970). Обычно водные окислы железа дают очень нечеткие порошокраммы, которые, как указывают Р.Рекс и Б.Мёррей (Rex, Murrey, 1970), имеют сходство с гематитовыми. Это дает основание предположить, что окислы железа могут быть представлены ферригидритом. Возможно, что продуктом его самопроизвольного изменения является гематит, который в тех же осадках содержится в незначительных количествах. Очевидно, железо поступало на морское дно в виде закисных соединений.

### Отложения окислов железа из термальных вод на суше

Полуостров Челекен. В Челекенской антиклинальной структуре в зоне Главного Челекенского сброса и Алигул-Куртепинского разлома скважинами выводятся на поверхность термальные хлоридные кальциево-натриевые рассолы из различных водоносных горизонтов красноцветной толщи миоцена; отложения из вод скважин и отложения источников наряду с другими минералами содержат новообразования гематита и водных окислов железа (Иванов, 1909; Лебедев, Бугельский, 1967).

Изученные нами образцы происходят из урочищ: Хораз, Киркызылтепе (Г-10), Бакульджа (Г-3) и из Предчохрачья (Э-81, Э-87, Г-37). Природа слагающих эти образцы окислов железа указана в табл. 24, которая содержит также данные о составе и температуре рассолов (по материалам Л.М. Лебедева). Количество Cl в рассолах Челекена, из которых отложены изученные окислы железа, составляет 148-163 г/л. В тех же водах содержатся  $SO_4^{2-}$  (330-475 мг/л) и небольшое количество  $HCO_3^-$  (17-34 мг/л). Помимо натрия, который является главным катионом, рассолы обогащены

Таблица 24

Характеристика вод Челекена и их железистых осадков

Источники	Характеристика вод				
	Fe, мг/л	Na, мг/л	t°	pH	Минералы железа
Г-10	-	-	79	6,6	Ферригидрит-землистый
Г-3	18,60	78420	74	6,10	Ферригидрит-землистый
Э-81	19,5	74430	58	6	Ферригидрит-плотный и землистый
Э-87	25,16	79290	70	5,8	Ферригидрит - плотный
Г-37	9,4	78420	61	6	Ферригидрит - плотный

кальцием (19–23 г/л) и в меньшей степени – магнием (3–3,5 г/л). Близкая к нейтральной реакция и относительно высокая температура рассолов (табл. 24) весьма благоприятны для быстрого окисления железа при выходе вод на поверхность, а следовательно для образования ферригидрита. Выделения последнего плотные со смоляным блеском или землистые. В электронно-микроскопических препаратах большей частью наблюдаются скопления частиц неправильной формы (фиг. 64). Бесспорные реликты железобактерий в осадках ферригидрита не обнаружены, хотя некоторые его выделения сходны с ними (фиг. 65).

В магистральных трубах, отходящих от скв. Г-3, осадок в сухом состоянии представляет землистый гематит. Его образование следует связать с превращением ферригидрита, которому благоприятствовало медленное охлаждение рассола в трубах (аналогия с выдерживанием маточного раствора с ферригидритом в термостате).

Данные химических анализов ферригидрита из железистых осадков Челекена приведены в табл. 24.

Термальные поля Курильских островов. В вулканической области Курильских островов в ряде районов имеются ручьи, реки и озера хлоридно-сульфатных или сульфатных, преимущественно кислых вод, из которых выделяются окислы железа (Зеленов, 1960). По данным, полученным нами от Л.Н. Барабанова и С.К. Гиппа, для состава большей части таких вод характерно преобладание  $SO_4^{2-}$  над  $Cl^-$ , но в некоторых водах содержится больше  $Cl^-$ , чем  $SO_4$ ; анионы  $HCO_3^-$  отсутствуют. Из катионов  $Ca^{2+}$  или  $Mg^{2+}$  обычно преобладают над  $Na^+$ ; в некоторых кислых водах устанавливаются существенные количества алюминия. Данные о минералах железа осадков и основные характеристики вод содержатся в табл. 25; химический состав ферригидритов см. в табл. 26.



Таблица 25

Характеристика вод и железистых осадков термальных полей  
Курильских островов

Место взятия проб	t°	pH	Fe, мг/л	Главные анионы	Минералы же- леза в осадке
О.Уруп, река Марья в нижнем течении	14,5	3,2	4,5	Cl <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ферригидрит
О.Шишкотан, Верх- нее Красное озеро	12	3,6	6,0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Гётит
О.Шишкотан, правый ручей, вытекающий из Красных озер	12	3,6	4,5	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"
О.Уруп, ручей у ос- нования вулкана Берга	40	4,15	13,0	Cl <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ферригидрит
О.Уруп, ручей от ис- точника Марьянского, нижняя часть	18	3,6	6,0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cl <sup>-</sup>	Гётит
О.Уруп, источник Марьянский в ущелье р.Марья	27,5	3,6	6,0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cl <sup>-</sup>	"
О.Чиринкотан, источ- ник вулкана Чирин- котан	10	3,1	22,5	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cl <sup>-</sup>	Ферригидрит
О.Уруп, ручей от ис- точника Марьянского	25	3,6	-	-	Ферригидрит
О.Кунашир, ручей Вулкана Менделеева (вода просачивается из осыпи)	70	2,5	-	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Гётит
О.Кунашир, ручей Кислый на склоне вулкана Менделеева	20	4	-	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ферригидрит (осадок)
То же, ниже впаде- ния ручья пресной воды	16	3,15	0,9	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Гётит (взвесь)
О.Кунашир, дно кальдеры	48	6,55	н/обн.	Cl <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub>	Протоферригид- рит
О.Парамушир, 300 м к С от устья р. Юрьева, отложе- ния из взвесей	12	6,6	0,7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cl <sup>-</sup>	Гётит

Таблица 26

Данные анализов ферригидритов из отложений термальных вод

Компоненты	Челекен, скв. Э-81		Челекен, скв. Г-10		Курилы, о. Уруп, ручей от источника Марьянского	
	%	молек. кол.	%	молек. кол.	%	молек. кол.
SiO <sub>2</sub>	5,30	0,088	9,10	0,151	1,20	0,020
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Следы	-	Следы	-	0,25	0,002
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78,17	0,489	76,02	0,476	63,17	0,395
FeO	1,20	0,017	1,65	0,023	0,48	0,006
MnO	-	-	0,10	0,001	-	-
MgO	0,12	0,003	0,50	0,012	Следы	-
CaO	0,50	0,009	1,20	0,021	0,00	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	4,71	0,262	5,60	0,311	9,36	0,520
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	9,61	0,534	5,30	0,294	14,34	0,797
Cl	0,30	0,008	0,14	0,004	0,14	0,004
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	10,53	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,31	0,004	-	-
-O=Cl <sub>2</sub>	0,07	-	0,03	0,004	-	-
Сумма	99,98		99,95		99,47	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		1,00:0,53		1,00:0,65		1,00:1,32



Окончание таблицы 26

Компоненты	Курилы, ручей от источника вулкана Берга (о. Уруп)		Курилы, источник у вулкана Чирикотан (о. Чирикотан)		Теоретический состав (%)	
	%	молек. кол.	%	молек. кол.	$2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	FeOCH.
					(ферригидрит)	
SiO <sub>2</sub>	2,53	0,042	1,20	0,020		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,004	0,08	0,001		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,66	0,379	60,30	0,377	83,12	89,86
FeO	1,08	0,015	0,72	0,010		
MnO	-	-	-	-		
MgO	Следы	-	Следы	-		
CaO	0,00	-	0,00	-		
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	10,04	0,558	8,47	0,471	16,88	10,14
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	24,98	1,381	28,93	1,609		
Cl	0,14	0,004	-	-		
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-		
-O=Cl <sub>2</sub>	0,03	-	-	-		
Сумма	99,92		99,70		100,00	100,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		1,00:1,47		1,00:1,25	1,00:1,80	1,00:1,00

Аналитик В.А. Молева

Таблица 27  
Состав гётита из ручья от Красных озер (о. Шишкотан)

Компо- ненты	Содержание, %	Молекуляр- ные коли- чества	Компо- ненты	Содержание, %	Молекуляр- ные коли- чества
SiO <sub>2</sub>	7,80	0,130	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	13,35	0,741
TiO <sub>2</sub>	Следы	-	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	10,00	0,555
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,90	0,010	SO <sub>3</sub>	3,45	0,043
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,25	0,377	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,0002
FeO	1,84	0,025			
MnO	0,00	-	Сумма	99,68	
MgO	0,16	0,004	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	-	1,00:1,97
CaO	0,90	0,016			

Аналитик О.Г. Унанова

Окислы железа представлены преимущественно плотными агрегатами со смоляным блеском в изломе. Реликты железобактерий в них не обнаружены. При довольно кислой реакции развитие в водах представителей *Gallionella* и *Leptothrix* невозможно. По Г.А. Заварзину (1966), в сильно кислых водах ручья Кислого на склоне вулкана Менделеева обнаружены бактерии *Thiobacillus ferrooxidans*, которые, возможно, участвуют в окислении железа. В источнике Горячего пляжа на склоне того же вулкана термофильные железобактерии, сходные с *Thiobacillus ferrooxidans*, найдены в железистом осадке; pH воды этого источника 2,7, содержание Fe = 30 мг/л, температура 55°. Данные о составе ферригидритов с Курильских островов содержатся в табл. 26. Результаты изучения окислов железа, выделившихся из вод термальных полей Курильских островов, приводят к следующим выводам.

1. Образованию ферригидрита в растворах с pH ~> 3 благоприятствуют: а) интенсивная аэрация вод (р. Марья, ручей от источника Марьянского, источник у вулкана Чиринкотан, ручей Кислый); б) повышенная температура (ручей у вулкана Берга). Возможно также участие в окислительных процессах железобактерий.

2. Для образования гётита благоприятны: более слабая аэрация вод и очень низкие значения pH, при которых ферригидрит неустойчив.

Характерно, что из вод р. Юрьева, которые по К.К. Зеленову (1960), вплоть до устья сохраняют pH 1,72, на прибрежных скалах после смешения с морской водой также отлагается гётит; возможно, его образование является результатом окисления Fe<sup>2+</sup> и гидролиза в сильно кислых водах р. Юрьева еще до ее разбавления морской водой.

Состав гётита из правого ручья, вытекающего из Красных озер (о. Шишкотан), приведен в табл. 27.



Обращает внимание повышенное содержание в анализированном гётите кремнезема, который соосаждался вместе с водной окисью железа. Высокое содержание  $\text{H}_2\text{O}^+$  объясняется плотным характером тонкокристаллических агрегатов. Вместе с конституционной водой при температуре выше  $110-120^\circ$  выделяется значительная часть слабо связанной воды, которая, по-видимому, содержится в тончайших порах; часть  $\text{H}_2\text{O}^+$ , вероятно, связана с кремнеземом.

Источники курорта Эльгеа на Кубе. Находятся в провинции Лас-Вильяс. Температура на выходе вод на поверхность — до  $51^\circ$ . Главным растворенным компонентом вод является хлористый натрий; в очень небольших количествах в них обнаруживается сероводород (менее 1 мг/л); pH при  $25^\circ \sim 7,4$ . Около одного источника, за пределами досчатого каптажа, где вода имеет более низкую температуру, выделился бурый хлопьевидный осадок, который оказался состоящим из реликтов *Gallionella*, сложенных ферригидритом (фиг. 66). Характерно, что внутри каптажного устройства, где температура воды является более высокой, выделения бурых окислов железа отсутствуют.

### Выводы

При характерных для грунтовых и поверхностных вод континентов значениях pH главным продуктом окисления закисного железа является ферригидрит. Его образование обычно представляет результат жизнедеятельности железобактерий, активных при pH около 6–7 и температурах от 4 до  $27^\circ$ . Обычно осадки свежего ферригидрита состоят из реликтов *Gallionella*, *Leptothrix* или *Toxothrix*.

В длительно существующих осадках ферригидрита морфологические особенности реликтов железобактерий могут утрачиваться. В областях, где периодически рост железобактерий не происходит, ферригидрит под действием растворов солей  $\text{Fe}^{2+}$  переходит в гётит. В умеренно кислых термальных растворах, по-видимому, возможно образование ферригидрита без участия железобактерий. В сильно кислых растворах (pH 1,8–3,5) с температурой от 15 до  $40^\circ$  в окислении железа могут участвовать железобактерии *Thiobacillus ferrooxidans*.

Отложение гётита и лепидокрокита из обычных природных растворов протекает в абиогенных системах. Гётит в таких системах образуется при более быстром течении реакций окисления, чем лепидокрокит.

### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА ОСАДОЧНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

#### Мобилизация и формы переноса железа осадочных месторождений

Образование типичных осадков железных руд связано с привнесом железа в бассейны седиментации с суши. Огромную роль в мобилизации вещества суши играет подземный сток. По Ф.А. Макаренко (1960), в современный период реки большинства равнинных терри-

торий получают подземное питание в преобладающей части за счет грунтовых вод верхней зоны подземного стока. Таким путем в реки поступало и поступает очень большое количество железа. В некоторых случаях концентрация железа в выходящих на поверхность подземных водах является повышенной; такие воды и соответствующие источники называют железистыми. В водах подземной циркуляции железо содержится в закисной форме, преимущественно в виде бикарбоната. На поверхности бикарбонат  $\text{Fe}^{2+}$  неустойчив; при окислении и гидролизе из него образуется водная окись железа.

До последнего времени одной из проблем минералогии неметаморфизованных окисных железных руд являлось образование в них гематита. Попытки объяснить его возникновение дегидратацией гётита не имеют необходимых обоснований. Новые представления о генезисе гематитовых руд позволили сформулировать открытие неустойчивого коллоидного минерала ферригидрата —  $2,5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  (Чухров и др., 1971), который с течением времени при обычных температурах переходит в гематит. Поэтому приобрели большое значение данные об условиях образования ферригидрита как протогематитового вещества.

В природе ферригидрит обычно возникает при очень быстром биогенном или абиогенном выделении водной окиси железа, когда не может образоваться более устойчивый гётит. Обычно это реакции окисления закисного железа в растворах. Изучение наиболее молодых осадков гипергенной водной окиси железа показывает, что ферригидрит является основной формой выделения железа в ходе окислительных реакций в самой верхней части земной коры. По-видимому, это же было характерно и для других геологических эпох. Поэтому ферригидрит можно рассматривать как протовещество главной массы осадочных или метаморфизованных осадочных железных руд.

Морские осадочные железные руды, имеющие оолитовое сложение, обычно представляют мелководные или прибрежные осадки. Общей особенностью их является незначительное содержание обломочного материала, что говорит о накоплении рудного вещества в бассейнах в периоды тектонического покоя или на значительном удалении от площадей сноса. Накопление железа происходит преимущественно в небольших или относительно небольших бассейнах с морской или опресненной морской водой; частью это были лагуны. Материал железистых кварцитов накапливался в крупных бассейнах вдали от берега; практически он не содержал примеси обломочных терригенных частиц.

Мобилизация железа осадочных и первоначально-осадочных месторождений связана с интенсивными процессами подземной химической мобилизации вещества. Наиболее вероятно, что в областях сноса господствовал достаточно теплый и влажный климат. Доказательства связи с вулканизмом для большинства месторождений отсутствуют.



## Особенности некоторых не метаморфизированных и метаморфизированных осадочных железных руд

Оолитовые гематитовые руды. Наиболее древние руды этого типа имеются в верхнедокембрийских отложениях, например, в синийских толщах Китая (Гао Чжэнь-си и др.). Оолитовые железные руды, состоящие из гематита, магнетита, шамозита и сидерита, входят в верхнедокембрийскую систему Трансвааль (горизонт Таймболл-Хилл); ядра оолитов преимущественно состоят из зерен кварца (Wagner, 1928). Формирование этих руд происходило как в окислительных, так и в восстановительных условиях, что обусловило чередование в оолитах концентров гематита и шамозита.

Широкою известностью получило верхнесилурийское месторождение оолитовых гематитовых руд Клинтон в США, где рудные пласты заключены в различных горизонтах мелководных отложений. В строении рудоносной толщи участвуют также слои железистого песчаника, глинистого сланца и конгломерата с гематитовым или кальцитовым цементом. Отмечается наличие переходов от пластов гематита к пластам железистого песчаника. В оолитовой руде с 37% Fe содержится 7,14%  $\text{SiO}_2$  и 3,81%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вся толща, для которой характерна косая слоистость, может рассматриваться как красноцветная с обособленными пластами оолитовых гематитовых руд. Дж.Кастаньо и Р.Гаррелс (Castaño, Garrels, 1950) высказали предположение о раздельном осаждении детрита (в отстойниках-лагунах с опресненной водой) и железа (в море с водой нормальной солености). Однако скорее периоды образования руд Клинтон являются периодами резко пониженного сноса кластического материала. Первичный осадок, по-видимому, представлял ферригидрит. Процессы диагенеза в основном протекали в окислительной обстановке, но местами железо восстанавливалось и происходило образование сидерита, шамозита и пирита.

На острове Ньюфаундленд (Канада), где железные руды заключены в ордовикских песчанике и глинистом сланце, главным рудным минералом является гематит, который слагает оолиты; их цементом служит сидерит. Отдельные концентры в гематитовых оолитах сложены шамозитом; причиной этого может быть чередование резко окислительных и восстановительных условий при формировании железных руд или замещение гематита шамозитом. В конечную стадию рудообразования обстановка была нацело восстановительной, о чем говорит отложение сидерита. Попеременное образование шамозита и гематита, по-видимому, характерно и для формирования силурийских руд Нормандии и Бретани во Франции. Оолитовые гематитовые руды с гематитовым или сидеритовым цементом имеются также в ордовикских отложениях Чехословакии (Баррандова мульда), Англии (Северный Уэльс), Испании (Астурия), ГДР (Тюрингия) и др. стран. Многочисленные осадочные месторождения оолитового гематита в отложениях среднего девона известны на Урале; в некоторых оолитах имеются выделения хлоритоподобного минерала. За рубежом среднедевонские

оолитовые гематитовые руды обнаружены во Франции, а верхнедевонские — в Бельгии.

Образование оолитовых гематитовых руд происходило при быстром разложении органического вещества. Железо, вероятно, сносилось в бассейны седиментации в основном в виде ферригидрита.

Обращает внимание приуроченность оолитовых гематитовых руд к ордовикским, силурийским и девонским отложениям, что говорит об их образовании до появления наземной растительности или при ее незначительном до умеренного развитии. Для сравнения с оолитовыми гематитовыми рудами рассмотрим краткие данные об оолитовых железных рудах других типов.

Хлоритовые и гётитовые (лимонитовые) оолитовые руды. Приурочены к отложениям различного возраста. Наиболее древними являются силурийские руды Нучича в Чехословакии и Шмидефельда в Тюрингии. Крупные месторождения имеются в отложениях лейаса в Англии (Кливлэнд и др.), а во Франции (Лотарингия) и Люксембурге — в породах доггера ("минетты"). В СССР огромное количество подобных руд заключено в киммерийских отложениях Керченско-Таманского бассейна. Имеется также много других мезозойских и третичных месторождений этого типа. Главными первичными минералами железных руд являются хлориты; продукты их более позднего изменения представлены гётитом (гидрогётитом).

Интенсивность изменения хлоритов с образованием гётита зависит от локальных причин; в некоторых оолитовых рудах реликты хлоритов в массе гётита обнаруживаются с трудом. Гётитовые оолиты с наиболее высоким содержанием железа образовались за счет оолитов хлорита, частично или полностью замещенного сидеритом. Впервые образование гётита (гидрогётита) оолитовых железных руд по хлоритам (частью через стадию сидерита) было установлено А.Н.Заварицким на образцах из Кливлэнда (Богданович, 1913). Отсутствие в этих рудах первичного гётита позже было доказано другими исследователями (Weter, 1962).

В рудах Лотарингии и Люксембурга, по В.Флемингу (Flehmig, 1970) гётитовые оолиты содержат аморфный аллофаноподобный силикат трехвалентного железа; его образование можно рассматривать как результат выветривания хлоритов. На Керченском полуострове гётитовые ("коричневые") руды образуют подобие железных шляп на существенно хлоритовых ("табачных") рудах. Некоторые руды рассматриваемого типа образовались на континенте; таковы русловые олигоценовые железные руды Северного Приаралья (Формозова, 1959).

Железо хлоритовых оолитовых руд, по-видимому, в основном поступало в бассейны, как и при образовании оолитовых гематитовых руд, в виде ферригидрита; при наличии достаточного количества органического вещества оно подвергалось восстановлению с образованием хлоритов и сидерита.

Подобно тому, как существуют переходные разновидности от красноватых пород с гематитом к гематитовым рудам, имеются и пе-



реходные разности от хлоритовых железных руд к обогащенным хлоритом породам. Их образование, связанное по Н.М. Страхову (1960) с "переходными формами железорудного процесса", отражает изменение соотношения между количеством детрита и водной окиси железа, поступавших в бассейны.

**Железистые кварциты.** Важнейшей разновидностью железных руд являются железистые кварциты или джеспилиты — железные руды, в которых чередуются тонкие прослойки, в различной степени обогащенные железом или кремнеземом. Различаются макропрослойки (0,1–20 мм) и более тонкие микропрослойки (Белевцев, Горошников, 1969). Последние состоят: а) из кварца, частью с гематитом, б) из гематита или из гематита и кварца. По Х.Джеймсу (James, 1954, 1959, 1966), образование руд типа железистых кварцитов происходило в бассейнах с наибольшим поперечником до 1600 км. Руды слагают толщи мощностью до 600 м. В основном они имеют возраст около 2 млрд. лет (КМА, Кривой Рог, озеро Верхнее, Лабрадор, Южная Африка, Западная Африка, Северо-Западная Австралия) (Страхов, 1947).

Объяснение генезиса железистых кварцитов требует ответа на вопросы о причинах: 1) выноса в бассейны огромных количеств железа и 2) чередования периодов преимущественного выделения окислов железа и кремнезема. Ответ на первый из этих вопросов имеет два основных варианта: а) железо поступало в бассейны в связи с мощными вулканическими процессами; б) источником железа была кора выветривания.

По М.С. Точилину (1970) — одному из авторов гипотезы, отвечающей первому варианту, железо поступало в морские бассейны в виде хлорида при подводном вулканизме. Одной из основ этой гипотезы служит представление о невозможности образования гематита при диагенезе из хемогенных окислов железа, поступавших с суши. Однако, как указано выше, образование гематита из ферригидрита является характерным гипергенным процессом. Вулканогенная гипотеза не подтверждается геологическими данными для типичных месторождений железистых кварцитов. Наиболее вероятно, что они образовались, как и осадочные железные руды фанерозоя, за счет железа, вынесенного из пород континентов.

В настоящее время общее содержание железа в морской воде составляет от 0,002 мг/л до 0,02 мг/л; содержание железа в фитопланктоне моря выше, чем его содержание в морской воде. В море на долю железа, находящегося в растворе, в среднем приходится 0,003 мг/л; большая часть железа содержится во взвешенных частицах с поперечником, превышающем 5 мк. Среднее содержание железа в речной воде составляет около 0,73 мг/л (Страхов, 1960), т.е. выше, чем в морской воде не менее, чем в 35 раз.

Данные о современных осадках показывают, что значительная часть железа, сносимого с суши и содержащегося в составе различных взвешенных частиц, переходит в осадок близ берега или в дельте (Williams, Chan, 1966). Наиболее стойкие частицы выносятся в

открытый океан, где железо потребляется планктонными организмами (Cooper, 1935). По-видимому, до появления наземной растительности количество железа, которое задерживалось на суше, было меньшим, чем в последующий период истории Земли.

Кремнезем при концентрациях до  $\sim 120$  мг/л (при  $25^\circ$ ) содержится в водных растворах только в виде истинно растворенной (мономерной  $H_4SiO_4$ ; такой кремнезем не осаждается электролитами (Krauskopf, 1956). При более высоких концентрациях кремнезем образует коллоидные растворы. Золь кремнезема при разбавлении переходит в истинный раствор.

В современный период содержание свободного кремнезема в природных водах большею частью невелико, и он в главной массе переносится в виде  $H_4SiO_4$ . При pH менее 9 растворимость кремнезема в воде не зависит от концентрации водородных ионов; при pH более 9 она резко возрастает. Содержание свободного  $SiO_2$  в реках мира в среднем равно 13,1 мг/л, а в морской воде оно иногда ниже 0,1 мг/л (в среднем 5 мг/л) (Mackenzie, Gattels, 1966; Wollast, De Vroen, 1971). Весьма существенной причиной низкого содержания кремнезема в морской воде современного периода является его потребление морскими организмами. Наряду с этим предполагается, что та или иная часть истинно растворенного кремнезема адсорбируется взвешенным материалом, который оседает в морской среде (Bien et al., 1958). В морских взвешях весь аморфный кремнезем содержится в остатках организмов (Лисицин и др., 1966).

Можно сделать вывод, что на протяжении значительной части докембрия вследствие более интенсивного течения подземной химической мобилизации вещества и отсутствия организмов, потребляющих кремний и железо, содержание этих элементов (особенно содержание кремния) в природных водах было значительно выше. Время появления кремневых организмов неясно; по Н.М. Страхову (1966) это произошло не позднее рифея. В фанерозое поступление свободного кремнезема и железа в морские бассейны резко уменьшилось, их общее поглощение организмами суши и моря, вероятно, усилилось.

Особенность золь кремнезема — его очень большая стойкость к электролитам; она резко возрастает при более низких значениях pH и падает с их увеличением (Allen, Matijević, 1969). Устойчивость золь водной окиси железа значительно ниже. Его частицы в кислых и почти нейтральных растворах (pH до 6,7) несут положительный заряд; в тех же растворах содержатся ионы трехвалентного железа, например,  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $Fe(OH)^+$ ,  $Fe_2(OH)_2^+$  и др., которые оказывают коагулирующее действие на золь  $SiO_2$ . При слиянии золь кремнезема и водной окиси железа происходит взаимная коагуляция. Поэтому их раздельное существование в одном и том же растворе в виде коллоидных частиц при отсутствии специфических защитных коллоидов невозможно. Вместе с тем, как показали Е.Мур и Дж.Майнард (Moore, Maynard, 1929), из смеси коллоидных осадков кремнезема и водной окиси железа, взболтанной с морской водой, сначала (через несколько дней) выпадает почти чистый кремнезем.



Аналогичные результаты получены в наших экспериментах. В докембрии коагуляция водной окиси железа и кремнезема, вероятно, происходила еще до поступления соответствующих растворов в море под действием электролитов, содержание которых в континентальных водах вследствие энергично протекавшего выветривания было высоким. В образовании сгустков  $\text{SiO}_2$ , возможно, играли роль ионы алюминия, которые даже в следах вызывают коагуляцию коллоидного кремнезема (Okamoto et al., 1957). Следовательно, можно допустить, что в докембрийские бассейны железо и кремнезем привносились не в виде золь, а в виде суспензий — сгустков скоагулированных коллоидных частиц кремнезема и ферригидроокиси. Образование кремнистых прослоек за счет истинно растворенного кремнезема исключается, так как он не выпадает в осадок при действии электролитов.

### Ферригидрит и эволюция осадочного накопления железа

Главная масса ферригидрита, который попадал в бассейны седиментации, образовалась при окислении железа, вынесенного вместе с другими элементами на поверхность грунтовыми водами. Химическая мобилизация железа и других веществ осуществляется и осуществлялась в прошлом во всей толще верхней части земной коры, в пределах которой происходит движение подземных вод. Подземные воды не только вызывают простое растворение солей, но и активно воздействуют на породы. Большую роль при этом играет растворенная углекислота, способствующая переходу двухвалентного железа в растворы в виде бикарбоната. Основным источником  $\text{Fe}^{2+}$  следует считать железосодержащие силикаты горных пород; кислородсодержащие воды вызывают также переход в растворы железа сульфидов осадочных пород и руд различного происхождения.

Во все периоды истории Земли бикарбонат  $\text{Fe}^{2+}$ , по-видимому, являлся главной формой мобилизации железа на суше с последующим образованием его значительных концентраций в осадках преимущественно в виде ферригидрита. Снос детритных частиц железосодержащих силикатов не приводил к созданию крупных рудных концентраций. Роль механического размыва обогащенных железом древних кор выветривания в образовании осадочных железных руд также нельзя признать значительной, так как при интенсивном течении денудационных процессов мало вероятно обособление окислов железа от детритного материала.

В эволюции Земли условия мобилизации железа в виде бикарбоната претерпели существенные изменения, которые были вызваны действием двух основных факторов: а) содержание углекислоты и кислорода в атмосфере и, следовательно, в атмосферных водах; б) климатические особенности континентов.

Мобилизация железа до появления наземной растительности. В докембрийской атмосфере из-за отсутствия растительности содержание кислорода было резко пониженным, а содержа-

ние углекислоты — повышенным; следовательно, атмосферные воды, просачивавшиеся на глубину, должны были содержать значительно меньше  $O_2$  и больше  $CO_2$ , чем после появления наземной растительности. Вследствие этого процессы окисления протекали замедленно, железо переходило в растворы в виде бикарбоната  $Fe^{2+}$ ; окисление железа непосредственно в минералах не имело существенного значения. Этим обстоятельствам следует приписать первостепенную роль в мобилизации железа нисходящими водами и его интенсивном выносе в реки и далее — в бассейны седиментации. Развитие на больших площадях вулканогенных пород, обогащенных железом, благоприятствовало его концентрации в богатых углекислотой и бедных кислородом водах подземной циркуляции.

П.Клауд (Cloud, 1968), исходя из представления о весьма позднем появлении существенных количеств кислорода в земной атмосфере, сделал вывод о поступлении железа в протерозойские бассейны, в которых происходило формирование полосчатых железных руд (джеспилитов), в виде соединений  $Fe^{2+}$ ; основой этой концепции является представление о почти полном отсутствии в атмосфере свободного кислорода и допущение об окислении железа в бассейнах под действием кислорода, который продуцировался в ходе процессов фотосинтеза в водной среде. Однако, как следует из данных об изотопном фракционировании серы (Чухров и др., 1969), количество кислорода в атмосфере Земли в периоды накопления материала джеспилитов было достаточным для окисления  $Fe^{2+}$  в поверхностных водах. Хлопья ферригидрита могли попадать в реки и переноситься в бассейны седиментации. Существенная роль переноса железа в протерозое и позднее в виде гелевых сгустков водных окислов ("ржавца") была отмечена Н.М. Страховым (1960).

По В.М. Сянищину (1967), в минувшие геологические эпохи области влажного климата были более обширными, а аридные области отличались меньшей сухостью, чем в настоящее время. Тем же автором сделан вывод, что температурная дифференциация климата по широтным зонам началась со среднего карбона; ранее климат нашей планеты был в общем изотермическим, его основные изменения главным образом выражались в изменении влажности. Однако даже в аридные периоды она была довольно высока и сток был интенсивным. До появления растительного покрова на суше благодаря высокому содержанию углекислоты в атмосфере тепличный эффект был значительным.

Главной предпосылкой для мобилизации железа в виде бикарбоната до появления существенных количеств наземной растительности было проникновение на значительную глубину масс атмосферных осадков. Очевидно, что такие условия прежде всего существовали на платообразных возвышенностях, особенно в участках интенсивной или значительной трещиноватости пород.

Незначительное содержание органического вещества в осадках способствовало трансформации ферригидрита, в виде которого в них попадало железо, в гематит.



Мобилизация железа после появления наземной растительности. После появления наземной растительности (поздний силур — начало девона) вынос коллоидной водной окиси железа в бассейны постепенно сокращался. Главная причина этого заключается в том, что количество углекислоты в атмосфере и атмосферных водах уменьшилось, а количество кислорода возросло. Уменьшение содержания углекислоты в нисходящих водах привело к падению интенсивности химического выветривания, а возрастание содержания в тех же водах кислорода имело следствием усиление окисления  $Fe^{2+}$  непосредственно в минералах, благодаря чему количество железа, переходившего в растворы в виде бикарбоната, существенно уменьшилось. Кроме того железо в больших количествах стало связываться органическим веществом. В областях слабой денудации создались предпосылки для образования месторождений озерно-болотных руд, в которых первичным минералом является сидерит. Таковы, например, карбоновые месторождения Тульского железорудного района и мезозойские месторождения восточного склона Среднего Урала (Алапаевское и др.) и Коми АССР. Значительное количество железа оказалось сосредоточенным в угленосных голцах. В отложениях карбона — периода пышного развития наземной растительности — морские железные руды неизвестны. С развитием наземной растительности в бассейны, где происходило образование морских железных руд, стало поступать значительное количество органических веществ, вместо окисных гематитовых руд стали преимущественно формироваться закисно-окисные силикатные (хлоритовые) руды с тем или иным количеством сидерита.

Если до появления растительности из-за низкого содержания кислорода в атмосфере процессы окисления под действием нисходящих вод протекали слабо, то после появления растительности интенсивность окислительных процессов резко возросла; поэтому мобилизация железа в областях жаркого климата с обилием осадков резко уменьшилась. Об этом говорят данные о современных влажных тропиках, где железо при формировании кор выветривания в основном накапливается в элювиальных продуктах.

После появления наземной растительности главную роль в мобилизации железа, по-видимому, стали играть области с меньшим количеством осадков и не столь интенсивным течением реакций окисления, как в областях влажных тропиков, — области более умеренного климата. Как и в предыдущие эпохи, наибольшее количество железа в виде бикарбоната выносилось из пород, которые подверглись интенсивным тектоническим воздействиям с образованием большого количества трещин или дроблением. Вероятно, более умеренный климат существовал и на высоких плоских поднятиях тропических зон, которые по интенсивности выветривания и выноса железа в виде бикарбоната сопоставимы с менее поднятыми областями несколько более высоких широт. Благодаря содержанию в осадках различных бассейнов существенных количеств органического вещества, ферригидрит, который был главной формой переноса железа реками, при диагенезе

давал хлорит и сидерит. Примером молодых железорудных накоплений могут служить залежи в русле старого рукава реки Эмс. По Р. Людгерсу (Lüders, 1965), железо в виде водной окиси переносилось речной водой; при диагенезе богатого железом глинистого осадка в восстановительной среде образовался сидерит.

Условия, благоприятные для формирования осадочных железных руд, очевидно, существовали еще в древнем докембрии. Главная масса железа осадочных руд, образовавшихся в различные периоды истории Земли, переносилась в виде взвесей ферригидрита; с появлением растительности то или иное количество железа стало переноситься в бассейны седиментации в виде органокомплексов.

До появления наземной растительности при выветривании горных пород практически не могли образоваться подвижные соединения алюминия. С ее развитием стало возможным образование органокомплексов алюминия. Возникновение их изучено, например, при действии органических кислот гумуса на арканзасский боксит. При комнатной температуре получены растворы с 70–85 мг/л алюминия, тогда как в воде без органических веществ содержалось лишь 0,03 мг/л алюминия (Huang, Keller, 1972). Однако из-за малой устойчивости роль органокомплексов алюминия в его геохимии весьма ограничена. Поэтому образование осадочных бокситов происходило из того глинозема, который попадал в бассейны в виде детрита.

### Роль железобактерий в образовании железных руд

В течение продолжительного периода в геологической литературе большое внимание уделялось вопросу о роли железобактерий в образовании железорудных месторождений. Н.М. Страхов (1947) пришел к выводу, что участие микроорганизмов в создании накоплений железа в земной коре "было случайным, ничтожным и не имело сколько-нибудь заметного значения"; выпадение главной массы железа из растворов этим автором рассматривается как "чисто химический окислительный и коллоидно-химический процесс".

На основании имеющихся данных можно сделать вывод, что выпадение окислов железа из растворов в бассейнах седиментации, в которых образовались промышленные месторождения осадочных железных руд, не могло быть связано с жизнедеятельностью микроорганизмов, так как для этого необходимо поступление железа в виде его закисных соединений. В главной массе железо могло поступать в бассейны, где происходило образование железных руд, лишь в виде ферригидрита, практически не содержащего закисного железа. Только в болота и озера при их питании грунтовыми водами поступал бикарбонат  $Fe^{2+}$ .

Вынос соединений закисного железа на поверхность является одним из следствий подземной химической денудации. Железобактерии играли огромную роль в окислении железа и образовании ферригидрита, который, в зависимости от геологических условий, рассеивался в осадочных породах или накапливался с образованием рудных



концентраций различных масштабов; при отсутствии существенных количеств органического вещества он переходил в гематит, а в обогащенных органическим веществом осадках испытывал превращения в соединения  $Fe^{2+}$  (хлорит, сидерит). Нет возможности указать время появления железобактерий в водах земной коры, но весьма вероятно их существование в древнем докембрии. В период, предшествовавший появлению железобактерий, образование ферригидрита носило абиогенный характер и было вызвано ускоряющим действием на окисление  $Fe^{2+}$  в природных водах отдельных соразтворенных веществ, прежде всего кремнезема.

П. Клауд (Cloud, 1965), детально изучивший роговики железорудной формации Ганфлинт в Сев.Америке, возраст которых составляет около 2 млрд. лет, пришел к заключению, что наблюдаемые в них биологические микроструктуры должны быть приписаны реликтам нитчатых бактерий. По Г.Лабержу (La Berge, 1967), образования, которые приписываются реликтам микроорганизмов, распространены в роговиках докембрийских железорудных формаций. Некоторые из них представлены сфероидальными и нитевидными тельцами, сложенные гематитом.

Участие железобактерий в формировании ферригидрита на суше в течение продолжительного периода истории Земли делало возможным, как и быстрое абиогенное окисление железа, возникновение гипергенного гематита, но образование осадочных железных руд определялось совокупным действием ряда геологических факторов, которые подробно рассмотрены в работах Н.М. Страхова (1947, 1960).

### Выводы

В различные эпохи осадочного рудообразования железо поступало в бассейны седиментации, по-видимому, в виде ферригидрита. Осадочные железные руды формировались там, где снос обломочного материала в бассейны седиментации был ничтожно мал. Благодаря особенностям рельефа продукты химического выветривания могли переноситься на значительные расстояния — до морских бассейнов. Так как главная масса железа поступала из областей интенсивного подземного стока, где условия были благоприятными для образования ферригидрита, то в прибрежных частях бассейнов при отсутствии существенных количеств органического вещества формировались оолитовые гематитовые руды; при повышенном содержании органического вещества в захороненном осадке при диагенезе могли образоваться оолитовые, хлоритовые руды с тем или иным количеством сидерита. Там, где в ходе формирования рудной толщи окислительные условия менялись на восстановительные, образовались хлорито-гематитовые оолитовые руды с сидеритом.

Гётитовые (гидрогётитовые) оолитовые руды во всех случаях являются продуктами изменения первоначально хлоритовых руд, нередко с сидеритом. Хотя возникновение гётита при гипергенезе было возможно во все периоды формирования осадочных железных руд,

он, по-видимому, не мог попадать в железорудные бассейны в очень больших количествах, так как образование хемогенного гематита в растворах, выходящих на поверхность, не имеет и, видимо, не имело такого же значения как образование ферригидрата.

Интенсивность накопления железа в осадочных толщах была наибольшей в докембрии, когда наземная растительность отсутствовала, нисходящие воды, вызывавшие извлечение железа из горных пород, отличались высоким содержанием атмосферной углекислоты и климат повсеместно был влажным и теплым. С появлением растительности и дифференциацией климата по зонам содержание углекислоты в атмосфере существенно понизилось, а содержание кислорода повысилось, вследствие чего вынос на поверхность железа в виде бикарбоната  $Fe^{2+}$  постепенно сократился, поэтому палеозойские и более молодые осадочные месторождения железных руд являются менее крупными, чем докембрийские.

В истории Земли за эпохами, в которые под действием тектонических факторов формировался благоприятный рельеф и создавалась необходимая трещиноватость в горных породах, следовали эпохи выветривания и наиболее интенсивной мобилизации железа на суше с его переносом в бассейны осадкообразования.

Вынос железа из зоны гипергенеза континентов являлся одним из ранних процессов формирования кор выветривания. При сохранении рельефа и климата профиль выветривания постепенно приобретал черты зрелости; в связи с этим вынос железа в значительных количествах из зоны гипергенеза прекращался. В современных условиях на огромной территории Земли совершенно молодые поверхности выравнивания с достаточно глубокой зоной интенсивного водообмена отсутствуют. Вследствие этого вынос железа в водные бассейны незначителен и в них не происходит накопления больших количеств окислов железа с образованием железных руд.

### ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГЕМАТИТА ТЕРМАЛЬНО-ОСАДОЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В геологической литературе существует представление об осадочных месторождениях железных руд, образование которых рассматривается как накопление материала на морском дне, в пространственной связи с вулканической деятельностью; существование таких месторождений не вызывает сомнений. Вместе с тем исследования последних лет показали, что железо может накапливаться на морском дне из выходящих на него термальных растворов вне площадей с проявлениями вулканизма; примером могут служить горячие рассолы впадин Красного моря. Месторождения, которые образовались путем осаждения в бассейнах седиментации из теплых или горячих растворов того или иного происхождения, мы называем термально-осадочными.



Типичными представителями термально-осадочных месторождений являются пластовые месторождения гематита в толщах девона ряда стран Европы; нередко они описываются как вулканогенно-осадочные. Кровля рудоносных пластов обычно сложена туфами, туффитами и эффузивными породами; частью руды образуют прослой или линзы среди туфогенных пород или эффузивов. В рудных телах имеются прослой вулканогенного материала. Наибольшую известность получили залежи мульды Лан, Дилль и Брилон в Рейнских сланцевых горах. Руды обогащены кремнеземом (до 18%) и местами — карбонатом кальция, частью в виде известковых раковин. Облик их местами почти яшмовидный. Мощность рудных залежей 2–4 м, реже до 10 м. Содержание железа достигает 55% (чаще 40–50%). По заключению Х.Шнейдерхёна (Schneiderhöhn, 1941), железо при образовании этих руд поступало на морское дно в виде хлорида или — в более низкотемпературную стадию процесса — в виде бикарбоната  $Fe^{2+}$ .

По Г.Фишеру (Fischer, 1929), при формировании кремнисто-гематитовых руд мульды Брилон железо поступало на морское дно исключительно в виде бикарбоната  $Fe^{2+}$  в заключительный этап вулканической деятельности; предполагается, что часть железа извлечена углекислыми растворами из туфов. По Г.Борхерту (Borchert, 1972), руды типа Лан-Диль имеются и в толщах докембрия (Мичипикотен в Канаде, Кангари-Хиллз в Сьерра-Леоне, ряд месторождений Индии и др.).

На территории Советского Союза типичные термально-осадочные ("вулканогенно-осадочные") гематитовые руды имеются на Алтае. В верхней части пласта девонских базальных туффитов здесь наблюдаются нечетко отграниченные пятнистые скопления гематита или его диагенетические конкреции с поперечником до 10 см, содержащие вулканический пепел. Выше залегает горизонт слоистых гематитовых руд мощностью до 60 см, который прослежен на расстоянии 15 км; в рудах чередуются тонкие (1–2 см) рудные прослойки и прослойки туффита (Калугин, 1970).

В девонских отложениях Южно-Минусинской впадины термально-осадочные скопления гематита приурочены к горизонту базальных конгломератов абаканской свиты. Гематит представлен цементом красноцветных туфоконгломератов, гравелитов и туфопесчаников. Для обломочного материала характерна плохая сортированность. Наблюдаются переходы от богатых руд к обогащенным гематитом породам. В агрегатах гематита местами наблюдается вулканический пепел. Гематитовые руды и обогащенные гематитом породы образовались в прибрежно-морской зоне (Пискорский, Курганьков, 1970).

Для выяснения условий образования гематита в термальноосадочных месторождениях нами было проведено изучение осадков, отложение которых происходило из нагретых растворов как на морском дне, так и на суше. Образцы были любезно предоставлены нам М.А. Ратеевым (кальдера Санторина), В.Г. Батуриным (впадина Дискавери в Красном море), Л.Н. Барабановым и С.К. Гиппом (Курилы) и Л.М. Лебедевым (Челекен).

Особое внимание было обращено на определение в изученных образцах ферригидрита — неустойчивого коллоидного минерала из группы водных окислов железа состава  $2,5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ , который подробно охарактеризован выше.

Новейшие природные ферригидритовые осадки, выделившиеся из термальных вод, можно разделить на две группы.

1. Отложения термальных рассолов с реакцией, близкой к нейтральной. На Челекене их температура от  $58$  до  $79^\circ$  (рН 5,8–6,6), а в глубоководных впадинах Красного моря до  $59,2^\circ$  (рН 5–6,5).

2. Отложения из кислых вод термальных полей районов молодого вулканизма. На Курилах это преимущественно сильно кислые воды с температурой до  $48^\circ$ , а в кальдере Санторина — углекислые воды подводных источников, температура которых не превышает  $40^\circ$ .

Обращает внимание отсутствие в большинстве изученных осадков ферригидрита бесспорных реликтов наиболее обычных железобактерий (*Gallionella*, *Leptothrix*). Одна из возможных причин этого заключается в том, что такие бактерии активны и энергично окисляют железо в водах, реакция которых близка к нейтральной, а температура не является повышенной. В сильно кислых водах могут развиваться железобактерии *Thiobacillus ferrooxidans*.

Оптimum рН для развития различных штаммов этих бактерий составляет 1,8 – 3,5, а optimum температуры —  $28$ – $30^\circ$ ; в жарких странах могут существовать термофильные расы с optimum температуры  $40$ – $45^\circ$ , а за полярным кругом — так называемые психрофилы, развивающиеся при пониженных температурах. Во многих кислых водах Курильских островов возможна деятельность *Thiobacillus ferrooxidans*, но эти бактерии не дают минерализованных реликтов, которые позволяли бы судить об их участии в выделении железа из растворов.

Очевидно, что в геологическом прошлом отложение окислов железа из термальных вод, особенно на дне моря, привело к образованию многих пластовых месторождений гематита. Имеющиеся данные говорят в пользу представления о привносе железа с глубины в виде бикарбоната  $\text{Fe}^{2+}$ ; при окислении железа в щелочной кислородсодержащей морской воде выделялся коллоидный ферригидрит, который, при отсутствии существенных количеств органического вещества, самопроизвольно переходил в гематит, а если количество органического вещества было повышенным, то происходило восстановление железа с образованием железистых хлоритов, сидерита и пирита. Марганец, который содержался в тех же растворах, вследствие его большой стойкости к окислению, в основном обособлялся от железа.

Высокое содержание кремнезема в гематитовых рудах объясняется тем, что коллоидная водная окись железа весьма энергично извлекается из раствора кремнеземом; на это обратил внимание Х. Хардер (Harder, 1964), выводы которого подтверждаются экспериментально. Коллоидные осадки, представляющие смеси ферригидрита и геля кремнезема, при собирательной кристаллизации превраща-



лись в гематито-кварцевые преимущественно тонкокристаллические агрегаты.

Источником железа гематитовых месторождений, которые пространственно связаны с вулканическими процессами, по-видимому, являются вулканогенные породы, из которых оно извлечено нагретыми водами. Образование накоплений окислов железа в современном океане происходит не только близ суши (Санторин, Стромболи), но и вдали от нее (подводные океанические поднятия). Вероятно, это же имело место и в геологическом прошлом. Возможность образования на морском дне месторождений гематита, формировавшихся вне явной связи с вулканической деятельностью, наиболее убедительно подтверждается данными по впадинам Красного моря, где термальная система существует не менее 100 тыс. лет (Hermann, Rosenberg, 1969). Что касается источников железа и сопровождающих его металлов в таких месторождениях, то, как предполагает К. Данэм (Dunham, 1970), весьма вероятна их мобилизация нагретыми рассолами; при благоприятных условиях циркуляции они выходят на дно моря или на поверхность суши. Места разгрузки рассолов могут представлять зоны тектонических нарушений в рифтовых зонах в поздние стадии их существования (Маврицкий, 1971).

В районе Солтон-Си (Калифорния) богатые железом (3 г/л Fe) хлоридные рассолы с температурой не менее 270° обнаружены на глубине около 1570 м (White et al., 1963). Х. Крейг (Craig, 1966), основываясь на данных об изотопном составе кислорода и дейтерия, пришел к заключению, что рассолы Солтон Си происходят из эвапоритов этой площади, тогда как в Красное море поступают рассолы из осадков района, удаленного на 1000 км. Данные о железистых осадках, которые выделились из современных термальных вод, выходящих на поверхность Земли и на дно моря, показывают, что главным или единственным минералом железа в них является ферригидрит, который представляет неустойчивую фазу и с течением времени самопроизвольно переходит в гематит.

Образование термально-осадочных месторождений гематита было связано с мобилизацией железа кислыми (преимущественно углекислыми) водами или нагретыми рассолами; железо, вероятно, отлагалось на морском дне в виде ферригидрита, который при отсутствии органического вещества переходил в гематит. Термально-осадочные месторождения приурочены к площадям проявления вулканизма или к местам, где благодаря действию тектонических факторов к поверхности поднимаются нагретые рассолы.

Имеющиеся данные не позволяют однозначно оценить возможность участия железобактерий в осаждении железа в виде ферригидрита из термальных вод. Обнаружение в термальных железистых водах австрийского курорта Бад-Гаштайн с температурой 47° бактерий нового вида *Gallionella* (*Gallionella scheminzkyi* n. sp.), выделяющих водную окись железа (Vouk, 1960), позволяет сделать вывод, что железобактерии могли участвовать в образовании ферригидрита из термальных растворов с pH около 7 (кальдера Санторина). Вместе с тем

данные по курорту Эльгеа на Кубе показывают, что железобактерии типа *Gallionella* могут играть активную роль в отложении ферригидрита из термальных вод после их охлаждения. Следует иметь в виду, что сохранность реликтов железобактерий в течение длительного времени, возможна далеко не во всех случаях.

### ПРОБЛЕМА ОБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗИСТОГО ПИГМЕНТА КРАСНОЦВЕТНЫХ ПОРОД

Красноцветные отложения пользуются распространением в отложениях различного возраста за исключением современных. Наиболее древние красноцветные песчаники с гематитом отмечены в составе формации Мурува (Гайяна), для которой указывается возраст 2,5 млрд. лет (Cannon, 1965).

Изучение красноцветных отложений имеет длительную историю, но до сих пор нет достаточно обоснованного ответа на вопрос, каковы причины главной особенности всех красноцветных пород — их пигментации гематитом. Кроме того, дискуссионным является значение красноцветных отложений для палеоклиматических реконструкций.

### Геолого-минералогические особенности красноцветных пород

По Ф. ван Хоутену (van Houten, 1961<sub>1,2</sub>), красноцветные породы принадлежат к различным фациям. Все они, в основном, состоят из кластического материала, накопление которого происходило преимущественно в дельтах и руслах рек, эстуариях, лагунах, озерах, реже — в прибрежных частях морей. Содержание железа в красноцветных породах большей частью невысокое (1,20 — 7,91%); часто оно ниже, чем в осадочных породах иных окрасок.

Формирование красноцветных пород несомненно происходило в окислительной обстановке, о чем свидетельствует содержание в них гематита при отсутствии признаков его аутигенного образования за счет минералов закисного железа. Сохранение окислительных условий в течение периода отложения и диагенеза осадков было возможно при низком или очень низком содержании органического вещества. Согласно Н.М. Страхову (1960), красноцветная фация осадков формировалась при содержании  $C_{орг}$  менее 0,3%. При более высоком содержании органического вещества образовались зеленовато-серые или серые породы; нередко ими сложены прослои в красноцветных толщах. Литологически красноцветные отложения весьма разнообразны. Особенно часто они представлены песчаниками, глинами и породами, занимающими промежуточное положение между ними; известны также красноцветные конгломераты.

Наиболее характерным минералом глинистой фракции большинства красноцветных пород является иллит, менее обычны каолинит и монтмориллонит; отмечены также хлорит, смешаннослойные образования, септолит, пальгорскит. В основном минералы глинистой фракции представлены детритными частицами (van Houten, 1961<sub>1</sub>). Все красноцветные породы содержат гематит (гидрогематит); его диагностика



Таблица 28

Минеральный состав фракции > 0,01 мм красных и серых барремских песчаников Кисловодска

Составные части	Содержание в %		Составные части	Содержание в %	
	красный песчаник	зелено-вато-серый песчаник		красный песчаник	зелено-вато-серый песчаник
Кварц + полевые шпаты	95,97	95,98	Рутил	0,02	0,05
Слюда бесцветная	-	0,08	Турмалин	0,07	0,02
Слюда светло-зеленая	-	0,02	Магнетит	0,15	0,01
Глауконит	0,19	1,88	Ильменит	0,03	0,01
			Охристое вещество	1,96	0,48
			Циркон	0,01	0,04
			С орг.	0,15	1,44

подтверждена рентгеновскими данными (Robb, 1949; Steinwehr, 1954; Friend, 1966). В большинстве случаев частицы гематита очень тонкие; некоторые из них имеют вид гексагональных табличек. В глинистых породах они распределены более или менее равномерно, а в песчаниках сосредоточены в глинистом цементе.

Породы, аналогичные по литологическим особенностям красноцветным и имеющие начиная с периода диагенеза осадка бурую окраску, неизвестны (Fischer, 1963); бурая окраска некоторых песчаников обусловлена выветриванием содержащихся в них минералов закисного железа.

Примером красноцветных пород могут служить барремские песчаники Кисловодска, в которых содержатся прослои зеленовато-серых песчаников. Как видно из табл. 28, содержание отдельных минералов фракции > 0,01 мм в красных и серых барремских песчаниках весьма близко, что говорит об их образовании за счет однотипного терригенного материала. Содержание частиц фракции < 0,01 мм в этих песчаниках составляет 10-15%.

Характерно, что в зеленовато-сером песчанике почти отсутствует магнетит, что объясняется переходом  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  в восстановительной обстановке; для пород, сформировавшихся в восстановительных условиях, отсутствие магнетита отмечено и другими авторами. В красном песчанике цементом зерен кварца и полевых шпатов (фиг. 67) является пигментированное гематитом глинистое вещество, состоящее в основном из диоктаэдрической слюды ( $a = 5,20$ ;  $b = 9,00$ ;  $c = 20,1 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 96^\circ$ ) или гидрослюды модификации  $2M_1$  и подчиненного количества каолинита ( $a = 5,145$ ;  $b = 8,91$ ;  $c = 7,3 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 104^\circ$ ). Цемент серого песчаника сложен диоктаэд-

рической слюдой ( $b = 9,00 \text{ \AA}$ ) и глауконитом ( $b = 9,20 \text{ \AA}$ ). В отличие от красных, в серых песчаниках железо в основном содержится в глауконите.

Для понимания геологических особенностей красноцветных отложений большой интерес представляют обобщения А.И. Анатольевой (1971), которая, развивая идеи А.Л. Яншина, выделила ряд формационных типов красноцветных отложений. Все они объединяются в две группы — бескарбонатные и карбонатные. Красноцветные породы бескарбонатной формации содержат не более 10% карбонатов (в среднем 3–5%). Преимущественно это континентальные образования, которые накапливались на обширных предгорных равнинах, где имелись временные водотоки и реки с блуждающими руслами и эфемерными озерами. Соответственно выделяются фазы пролювиальных конусов выноса, рек и озер. Начиная с карбона появляются красноцветные отложения в ассоциации с угленосными континентальными терригенными породами.

Красноцветные толщи карбонатной формации содержат более 10% карбонатов; характерны прослой мергелей и доломитов.

Настоящая часть посвящена генезису гематита красноцветных пород бескарбонатной формации.

#### Гипотезы происхождения гематитового цемента красноцветных пород

Гематит, который создает окраску красноцветных пород, одними авторами рассматривается как аллотигенный, другими — как аутигенный материал.

Гипотезы аллотигенного происхождения гематита. К.Томлинсон (Tomlynson, 1916) одним из первых пришел к заключению, что пигмент красноцветных пород целиком или почти целиком является детритным, т.е. поступал в бассейны седиментации в виде обломочных частиц гематита. Позже эта гипотеза получила развитие в работах ряда других авторов. Некоторые из них, основываясь на ассоциациях многих красноцветных отложений с эвапоритами, источниками гематита считают области жаркого аридного климата. Однако химическое выветривание в пустынях областей сухого жаркого климата проявляется крайне слабо и не приводит к образованию сколь-либо значительных количеств окислов железа. Пески пустынь обычно желтые, но не красные.

По П.Крынину (Krynine, 1948–1949), гематит поступал в места седиментации в смеси с глинистыми частицами (в виде гематитсодержащей красной глины) из тропических кор выветривания. Области сноса гематита красноцветных пород этот автор сопоставил с современными саваннами. Сходные представления приняты А.И. Анатольевой (1971). Они объясняют содержание в красноцветных породах лишь одного минерала тропических кор выветривания — гематита, хотя для этих кор выветривания весьма характерно накопление наряду с гематитом также гетита и гидратов глинозема.



Гипотеза аутигенного образования гематита. Отдельными авторами образование гематита красноцветных отложений рассматривается как результат дегидратации гётита при литогенезе. Еще совсем недавно Р.Шмальц (Schmalz, 1968) указал, что одной из предпосылок формирования красноцветных пород является образование гётита в областях интенсивного выветривания, его перенос и последующая дегидратация в условиях аридного климата. Возникновение гематита красноцветных пород за счет гётита признал вероятным также Р.Бернер (Berger, 1969). Однако, как следует из экспериментальных данных Ф.Г. Смита и Д.Кидда (Smith, Kidd, 1949), при обычных давлениях переход гётита в гематит возможен в нейтральных растворах при  $125+15^{\circ}$  и в щелочных растворах — выше  $165^{\circ}$ ; давление не оказывает существенного влияния на температуру этого превращения.

Ф.Ван-Хоутен (van Houten, 1968) впервые указал, что помимо гематита, уже существовавшего в области сноса, в осадки, давшие красноцветные толщи, поступала бурая коллоидная водная окись железа, которая позже испытывала превращение в гематит. П.Френд (Friend, 1966) сделал вывод, что в изученных им аллювиальных девонских красноцветных породах гематит только частью является детритным; главная же масса его рассматривается как продукт превращения желтой или бурой водной окиси железа ("вещества X") после образования осадка.

По Х.Уокеру (Walker, 1967, 1968), водная окись железа, которая дает гематит красноцветных пород и считается "предшественником гематита", является аутигенной; ее образование названный автор связывает с процессами выветривания силикатов железа после отложения осадков в аридных или полуаридных областях. Основанием для этого вывода послужили наблюдения в Калифорнии, где в более молодых осадочных породах пигмент представлен аморфной водной окисью железа, а в более древних отложениях, образовавшихся при таких же климатических условиях, — гематитом. Превращение аморфного "предшественника гематита" в гематит при обычных температурах, по Уокеру, требует от сотен тысяч до миллионов лет.

Аутигенные образования гематита красноцветных пород при выветривании детритных минералов допускаются также другими авторами (Анатольева, 1971; McBride et al., 1971; Schluger, 1971; Wilson, 1971). Однако аутигенное возникновение гематита в осадочных породах возможно лишь в субаэральных условиях при весьма незначительном количестве атмосферных осадков и притом лишь в приповерхностных частях осадочной толщи. Возникновение гематитового пигмента мощных красноцветных толщ таким путем невозможно.

А.В. Сочава (1968) пришел к заключению, что образование красноцветных отложений происходило в те периоды развития Земли, когда ее атмосфера была относительно богатой кислородом и бедной углекислотой. Эта концепция встретила серьезные и обоснованные возражения (Верзилин, 1970).

## Новые данные о водной аморфной окиси железа — протовереществе гематита красноцветных отложений

Данные различных исследователей показывают, что окись железа поступала в бассейны, где формировались красноцветные отложения, с суши наряду с детритным материалом. Очевидно, источником этой окиси железа не могли быть латериты, так как окрашенные гематитом осадки в аллювиальных и других современных отложениях тропиков вне зон искусственно вызванной эрозии неизвестны.

По-видимому, весьма значительная часть окиси железа, которая окрашивает породы красноцветных отложений, попадала в них в виде ферригидрита. В свежем состоянии его выделения имеют вид хлопьевидного бурого геля; после высыхания он приобретает вид земляной охры желто-бурого или буро-желтого цвета.

Продуктом самопроизвольного превращения ферригидрита в устойчивую фазу является гематит. В природных условиях скорость этого процесса не может быть значительной, так как коллоидные частицы ферригидрита энергично адсорбируют из растворов кремнезем; тончайшая примесь последнего резко замедляет трансформацию ферригидрита в гематит. Содержание коллоидного кремнезема в количестве до 10% и более характерно для природных ферригидритов.

Важнейшая предпосылка образования красноцветных отложений заключается в переносе железа к местам седиментации в виде хлопьев ферригидрита, главная масса которого выделяется из выходящих на поверхность вод подземного стока.

Имеющиеся данные об особенностях выветривания железосодержащих силикатов показывают, что в тропических областях, где в зону выветривания поступает огромное количество кислородсодержащих атмосферных вод, окисление железа происходит в кристаллических решетках железосодержащих минералов до начала их полного распада; вследствие этого железо накапливается в коре выветривания в виде гётита или нонтронита и не переходит в значительных количествах в растворы. В областях более умеренного климата, где реакции окисления протекают несравненно менее интенсивно, железо переходит в растворы в виде бикарбоната и выносится водами подземного стока. После их выхода на поверхность оно дает ферригидрит. Его коллоидные частицы, их сгустки, а также пленки на глинистых частицах попадают в реки и затем — в места, где накапливается материал красноцветных пород.

Судьба ферригидрита при литогенезе зависит от условий диагенеза осадков. При наличии в них существенных количеств органического вещества создаются предпосылки для восстановления железа, порода приобретает серую или зеленовато-серую окраску. Низкое содержание органического вещества или его быстрое разложение благоприятны для сохранения ферригидрита, который с течением времени самопроизвольно превращается в гематит; порода приобретает красную окраску.



## О генезисе красноцветных пород

До появления наземной растительности, когда содержание кислорода в атмосфере было низким, а содержание углекислоты очень высоким, железо поступало в осадки, давшие красноцветные породы и железные руды, из различных климатических зон, в которых рельеф был благоприятным для просачивания на глубину атмосферных вод, а следовательно для проявлений гипергенеза.

В зоне гипергенных процессов железо в основном переходило в растворы в виде бикарбоната  $Fe^{2+}$ ; после выхода подземных вод на поверхность из них выделялась водная окись, которая, по-видимому, в главной массе представляла ферригидрит. С развитием растительного покрова количество кислорода в атмосфере возросло, а количество углекислоты уменьшилось. В связи с этим в областях влажных тропиков усилились процессы окисления железа с накоплением окислов  $Fe^{3+}$  в элювиальных продуктах выветривания; соответственно вынос железа в виде бикарбоната  $Fe^{2+}$  в тропических областях резко сократился.

Наиболее благоприятные условия для мобилизации железа в виде  $Fe(HCO_3)_2$  создавались в областях более умеренного климата. Эквивалентами таких областей в тропической зоне явились достаточно высокие платообразные поднятия, где нисходящие воды просачивались на большую глубину и выносили из пород значительные количества бикарбоната двухвалентного железа. Химическое выветривание в верхних частях плато протекало медленно; поэтому преобразование алюминийсодержащих силикатов доходило лишь до формирования иллита. Механическое разрушение, по-видимому, наиболее интенсивно протекало в краевых частях поднятий. Вследствие указанных причин материал, снесенный с платообразных поднятий, содержал детритные частицы, продукты выветривания алюминийсодержащих силикатов и ферригидрит, который образовался за счет бикарбоната железа после выхода вод на поверхность.

Вследствие указанных причин красноцветные отложения сочетают особенности кластогенных и хемогенных осадков. Области накопления красноцветных отложений преимущественно представляли большие межгорные или предгорные равнины, периодически затоплявшиеся или покрытые мелководными бассейнами, в которых господствовали окислительные условия.

Как известно, в глинистой фракции красноцветных отложений обычно преобладает иллит. Этот минерал образуется при выветривании на территориях с холодным и умеренно-влажным климатом, а каолинит и монтмориллонит — в областях теплого или жаркого климата. Преобладание иллита над другими минералами глинистой фракции полностью согласуется с представлением о сносе детритного материала из областей, где химическое выветривание протекало замедленно.

До появления растительности условия для образования красноцветных пород были особенно благоприятны, так как все континентальные мелководные осадки не содержали существенных количеств наземного

органического вещества. После появления растительности количество органического вещества в континентальных отложениях возросло, но в бассейнах, где шло накопление материала красноцветных толщ, оно большей частью было очень низким, так как детритные зерна поступали из областей довольно расчлененного рельефа, неблагоприятного для развития растительности.

До появления наземной растительности условия для образования красноцветных пород, очевидно, существовали во всех климатических зонах, так как всюду количество органического вещества в осадках было ничтожно мало или оно отсутствовало вовсе. После появления наземной растительности формирование красноцветных пород происходило преимущественно в областях сухого или периодически сухого климата, т.е. в областях быстрого разложения растительных остатков. Таким образом, до появления растительности образование красноцветных пород было возможно почти повсеместно, а после появления растительности — в областях сухого или периодически сухого теплого до жаркого климата, где было возможно образование гематита из ферригидрита. В осадках, обогащенных ферригидритом и содержащих существенное количество органического вещества, при диагенезе образовались силикаты железа (хлориты, глауконит, миннесотаит, гриналит и др.).

### Красноцветные отложения и осадочные железные руды

Среди красноцветных отложений особое место занимают позднедокембрийские толщи юго-запада Сибирской платформы, которые перекрываются карбонатно-сульфатными соленосными толщами кембрия. Некоторые позднедокембрийские красноцветные породы содержат повышенные количества гематита в виде пигмента или сингенетичных прослоев и обособлений. Содержание  $Fe_2O_3$  в позднедокембрийских красноцветных породах — до 35%; лепешковидные обособления в них содержат 45,4–87,9%  $Fe_2O_3$  (Анатольева, 1968; Анатольева, Кочеткова, 1970).

В среднепротерозойских гематитовых розовых кварцитах района Печенги на Кольском полуострове содержание  $Fe_2O_3$  достигает 60% (Предовский и др., 1970). Высокое содержание железа характерно также для позднедокембрийских красноцветных отложений группы Тиндир на Аляске; по существу они представляют бедные железные руды (Mertie, 1937). Продуктом метаморфического преобразования глинистых красноцветных пород Бразилии, по-видимому, является железносланцево-сланцевый сланец (якутинга), который местами переходит в железную руду. В той же стране эквивалентом красноцветов могут служить конгломераты с тонкозернистым гематитовым цементом серии Итаколуми, описанные А.Оливейра (1959).

В синийских отложениях Китая в свите Дяюйтай роль цемента некоторых пород играют гематит и гётит; дальше от некогда существовавшего берега бассейна, в котором был отложен материал этих пород, содержание детрита падает, а содержание железа возрастает



(железные руды Бадаогоуского и других месторождений), т.е. красноцветные породы переходят в железные руды; в той же толще имеются оолитовые железные руды, состоящие из гематита (Цзян, 1962).

По-видимому, в позднем докембрии местами в ходе формирования красноцветных толщ поступление детрита в места седиментации сильно уменьшалось или почти прекращалось, что следует объяснить ослаблением механического разрушения пород в областях, служивших источниками терригенного материала. Благодаря этому содержание в осадках железа возрастало. Образование гематита, по-видимому, происходило через стадию ферригидрита. Пониженное в сравнении с фанерозоем содержание кислорода в атмосфере и водах докембрия не служило препятствием к образованию названного минерала, так как необходимая для этого скорость окисления  $Fe^{2+}$  могла быть обеспечена каталитическим действием кремнезема или активностью железобактерий.

В фанерозойских толщах аналогами красноцветных пород по содержанию железа являются некоторые глауконитсодержащие и хлоритсодержащие породы, например, шамозитовые глины, а также песчано-алевритоглинистые породы с железистыми оолитами.

В прибрежных зонах морей в прошлом местами происходило образование гематитсодержащих пород, переходящих в гематитовые руды, в результате отложения ферригидрита из растворов, генетически связанных с подводной вулканической деятельностью.

### Выводы

Кластогенный материал красноцветных пород поступал из областей интенсивного механического разрушения, а окислы железа — из областей, где интенсивно проявлялся подземный сток с выносом железа, в основном в виде бикарбоната  $Fe^{2+}$ . После выхода подземных вод на поверхность из них выделялся ферригидрит, хлопья которого поступали в речные воды или временные потоки и далее — в места седиментации, где отлагались вместе с обломочным материалом. В процессе диагенеза при отсутствии существенных количеств органического вещества ферригидрит самопроизвольно переходил в гематит. В осадках с повышенным количеством органического вещества железо ферригидрита подвергалось восстановлению и входило в состав диагенетических силикатов, карбонатов и сульфидов.

Периоды образования красноцветов в определенных регионах являлись периодами интенсивной механической денудации и преимущественного сноса кластогенного материала и его захоронения с небольшим количеством органического вещества. Периоды образования осадочных железных руд характеризовались интенсивной подземной химической денудацией при резко подчиненном проявлении процессов механического разрушения пород суши.

Известные латеритные коры выветривания в основном или полностью представляют древние образования, из которых вынесены многие компоненты, поэтому они не служат источниками железа как для красноцветных пород, так и для железных руд.

Наиболее распространенным альфа-окислом железа зоны гипергенеза является гётит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), который нередко содержит слабо связанную воду и в этих случаях отдельными авторами описывается под названием гидрогётита. Менее распространен, но местами обилён гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ); под названием гидрогематита многими авторами описываются его разновидности, содержащие воду. Тонкие смеси гематита (гидрогематита) и гётита (гидрогётита) — турьиты.

Ниже охарактеризованы мало освещенные в литературе случаи образования гематита (включая гидрогематит) и гётита (включая гидрогётит) при гипергенных процессах.

Гётит и гематит — продукты выветривания силикатов. Гётит является характерным продуктом выветривания силикатов при окислении закислого железа еще в их решетках. Если окисление протекает более медленно, то значительное количество  $\text{Fe}^{2+}$  переходит в растворы в виде  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . Это соединение при характерных для зоны гипергенеза горных пород значениях pH при участии железобактерий дает ферригидрит, который с течением времени испытывает превращение в гематит. В нижних зонах многих кор выветривания тропических областей главным минералом железа является гётит. В периоды обильного увлажнения под действием растворов с органическими веществами железо восстанавливается при участии бактерий и переходит в растворы в виде  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . С наступлением сухого периода  $\text{Fe}^{2+}$  подвергается биогенному окислению с образованием ферригидрита. Подтверждением этой концепции является обнаружение реликтов железобактерий, сложенных гематитом, в месторождении Моа на Кубе в верхней части зоны гётитовых "структурных" охр по серпентиниту.

Характерные для реликтов железобактерий формы наиболее легко устанавливаются при малых увеличениях (фиг. 68). В электронно-микроскопических препаратах наряду с кристалликами гётита наблюдаются дисковидные округлые гематитовые тельца, характерные для реликтовых частиц *Gallicnella* (фиг. 69, а). Они состоят из очень мелких (сотые доли микрона) гексагональных листочков. Из микродифракционных картин, содержащих в основном рефлексы  $hk$  в виде небольших дуг или точек, следует, что листочки в дисковидных агрегатах ориентированы преимущественно параллельно друг другу и располагаются на пленке-подложке перпендикулярно пучку электронов плоскостями 001. На ряде электронограмм, помимо базисных рефлексов, зафиксированы более слабые пространственные рефлексы 102, 113, 204, 116 и другие, что отражает недостаточную пространственную ориентировку листочков в агрегатах.

На отдельных дифракционных картинах, полученных от агрегатов с наиболее четко выраженной взаимной ориентировкой листочков и плоскости 001, наблюдаются весьма слабые запрещенные отражения, не удовлетворяющие значению  $h-k+l=3n$  и образующие с рефлексами  $hk$  единую гексагональную сетку. По-видимому, эффект двумерности



обусловлен очень малыми размерами листочков в направлении оси или неупорядоченностью структуры гематита. Бактериальные формы этого минерала позволяют сделать вывод, что его образование происходило через стадию ферригидрита, который, вероятно, образовался из бикарбоната  $Fe^{2+}$ .

В изученных авторами образцах железных охр из коры выветривания на долеритах и других породах тропической области Африки сложные гематитом реликты железобактерий представлены обрывками нитей или формами, сходными с зооглеями *Gallionella*; некоторые реликты похожи на таковые *Gallionella minor*.

Изучение образцов из разных зон красноцветной никеленосной коры выветривания Кимперсая (Казахстан) показало, что для них весьма характерны такие же дисковидные тельца гематита, которые впервые установлены нами в красных охрах месторождения Моа на Кубе и могут рассматриваться как реликты *Gallionella* (фиг. 69, б). Гематит, залегающий реликты железобактерий, образовался после гетита, железо которого переходило в раствор в восстановительных условиях и вновь выделялось при участии железобактерий в виде ферригидрита, который самопроизвольно переходил в гематит. Приведенные ниже данные о содержании органического углерода, окисного и закисного железа в тропических почвах и корах выветривания служат подтверждением этой концепции. Аналитик — О.Г. Уанова.

В почвах на коре выветривания серпентинитов района Никаро на Кубе содержание  $C_{орг}$  падает с глубиной, а содержание  $FeO$  у поверхности и на глубине 20–30 см практически одинаково (в %):

	$Fe_2O_3$	$FeO$	$C_{орг}$
Бурая почва под травяным покровом	15,12	3,59	2,78
Красновато-бурая почва на 10 см ниже бурой почвы	13,28	2,69	0,87
Почва с глубины 20–30 см	15,12	3,59	0,73

В другом обнажении в районе Никаро красная почва, залегающая под богатым гумусом почвенным слоем, содержит (в %):  $Fe_2O_3$  — 11,73%;  $FeO$  — 1,52%;  $C_{орг}$  — 0,28.

В образцах из рыхлого красного латерита и железной плиты (кисасы) на Кубе содержание  $FeO$  и  $C_{орг}$  составляет (в %):

Сан-Каэтан			
	$Fe_2O_3$	$FeO$	$C_{орг}$
желвачки из рыхлого латерита:			
обр. 1 (у поверхности)	71,22	1,21	0,08
обр. 2	60,59	0,90	0,59
обр. 3	19,44	0,72	1,18
Пунта-Горда			
желвачки из плиты	50,82	0,00	0,12
красная сыпучая масса из плиты	59,63	0,97	0,28

Обращает внимание довольно высокое содержание  $\text{FeO}$  в существенно гематитовых желвачках из самой верхней части обнажения латеритов у Сан-Каэтана (до 1,21%).

На месторождении Моа (участок Атлантик) на Кубе залегающие под плитой красный рыхлый латерит и желто-бурая пористая "структурная" охра содержат (в %):

	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{C}_{\text{орг}}$
Красный латерит	75,10	0,00	0,11
Желто-бурая охра	70,07	0,24	0,06

По И.И. Гинзбургу с соавторами (1962), в верхах латеритного профиля на базальтах Бразилии на глубине 0–20 см от поверхности содержится 1,64%  $\text{C}_{\text{орг}}$ , и на глубине 100–110 см – 1,11%  $\text{C}_{\text{орг}}$ . В образцах с глубины 0–20 и 100–110 см соответственно содержится фульвокислот 33,2 и 36,5% и гуминовых кислот 16,6 и 4,2%.

Гётит в тропических корах выветривания при тех же климатических условиях с течением времени постепенно уступает место гематиту. Этот факт отмечался в литературе (Sivarajasingham et al., 1962), но образование гематита без необходимых оснований связывалось с дегидратацией гётита. Более обосновано представление о восстановлении железа гётита с образованием бикарбоната  $\text{Fe}^{2+}$ , из которого железо осаждается в виде ферригидрита железобактериями.

Гематит и гётит по сидериту. При выветривании большинства железосодержащих минералов железо обособляется в виде гётита (гидрогётита); гематит, как продукт выветривания тех же минералов, встречается несравненно более редко. Его образование весьма характерно для выветривания сидеритов, хотя не менее часто по ним образуется гётит (гидрогётит).

Псевдоморфозы гематита по сидериту были известны еще в прошлом столетии (Blum, 1843). Образование гематита (гидрогематита) и турьита по сидериту Бакала установлено Я.В. Самойловым (1900, 1902).

По В.П. Рыловниковой (1936) и Б.П. Кротову (1936), замещение сидерита гематитом характерно для железорудных месторождений алапаевского типа. В начальную стадию выветривания по краям сидеритовых желваков образовалась красная (гематитовая) охра, слой которой постепенно приобретал все большую толщину; таким путем возникли жеоды с остатками сидерита внутри. Менее обычным продуктом изменения сидеритов в месторождениях алапаевского типа является желтая (гётитовая) охра. Желваки сидерита с оболочками гематита, встречающиеся в рудах этих месторождений, получили название "кафтаников".

Замещение сидерита гематитом отмечено также для халиловских железорудных месторождений (Яганова, 1942; Яницкий, 1942) и для месторождений Закарпатья (Лазаренко и др., 1963). В Кри-



ворожском бассейне продуктом гипергенного изменения сидерита являются "красковые руды", имеющие землистое сложение и состоящие из гематита и гётита (Федорченко, 1955; Каурковский, 1959). При выветривании тонкозернистых сидеритов в Южной Африке образовалась часть железных руд, сложенных гематитом (Wagner, 1928).

Гематит как продукт выветривания сидеритов, весьма характерен для многих месторождений Франции; в некоторых из них имеются гематитовые железные шляпы (Lacroix, 1962). Образование гипергенного гематита по сидериту характерно также для месторождений Гарца (Hesemann, 1930). Некоторые "шпатовые железяки" Зигерланда (ФРГ) состоят из остаточного сидерита и образовавшегося по нему гипергенного гематита (Bornhardt, 1910). Образование гематита по сидериту установлено для болот Белоруссии (Лукашев, Ковалев, 1969). Изменению при гипергенных процессах сидерита посвящена диссертация Х.Леппа (Lepp, 1954), который подчеркнул, что гематит является главным продуктом выветривания этого минерала.

Л.Баас-Беккинг и его сотрудники (Baas-Becking et al., 1960) наблюдали рост железобактерий на предметном стекле при непрерывном добавлении карбоната закисного железа. В.В. Балашова установила, что в проточной камере Перфильева слабый рост железобактерий *Gallionella* происходит при использовании в качестве источника  $Fe^{2+}$  сидерита из Бакала. Полученный при этом осадок состоит из протоферригидрита. Это дает основание для вывода, что во всех случаях образование гематита по сидериту в зоне гипергенеза происходит через стадию ферригидрита, который является продуктом жизнедеятельности железобактерий. Железо сидерита переходит в раствор в виде  $Fe(HCO_3)_2$ . Это соединение используется железобактериями. В природных условиях биогенное образование ферригидрита по сидериту установлено нами в Бакальском месторождении.

Гётит по вивианиту. Вивианит  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  образуется в восстановительных условиях, которые существуют в торфяниках и в нижней части зоны гипергенеза рудных месторождений. Весьма широко распространен вивианит в осадочных железных рудах Керченского полуострова, которые формировались в восстановительной обстановке и залегают ниже горизонта циркуляции кислородсодержащих вод атмосферного происхождения. При воздействии кислорода вивианит, особенно в землистых выделениях, испытывает быстрое превращение с последовательным образованием продуктов различной окраски, которые в порядке убывания содержания  $Fe^{2+}$  образуют ряд: синие - гамма-керченит, бета-керченит; зеленые - альфа-керченит; желтые - босфорит; бурые - оксикерченит. Из них босфорит ( $n = 1,669$ , землистый) и оксикерченит ( $n = 1,712$ , слагает псевдоморфозы по вивианиту, плотное сложение, блеск смоляной) почти или совсем не содержат закисного железа.

Их изучение с помощью ИК-спектроскопии и термического анализа (Чухров, Рудницкая, 1966) не позволило установить, пред-

ставляют ли они однородное вещество — основной феррифосфат или содержат свободные окислы железа. В электронномикроскопических препаратах методом дифракции электронов как в босфорите, так и в оксикерчените из различных мульд Керченского полуострова установлен гётит. Из гётита оказались состоящими также желто-бурые землистые корочки и черно-бурые бугорки на некоторых выделениях оксикерченита. Таким образом, изменение вивинита в окислительной обстановке при обычных температурах имеет следствием обособление свободной окиси железа в виде гётита. Объяснение этого вытекает из следующих соображений. По П. Муру (Moore, 1971), в структуре вивинита каждая молекула  $H_2O$  связана с одним атомом железа.

Гипотетический конечный член, образующийся путем окисления  $Fe^{2+}$  и имеющий формулу  $Fe^{3+}(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ , неустойчив, так как в этом соединении валентности ионов  $OH^-$  недосыщены валентностями ионов  $Fe^{3+}$  (такие структуры неизвестны). Дополнительным фактором неустойчивости основного феррифосфата — продукта изменения вивинита — является разрыв водородных связей, которые обуславливают прочность структуры.

Гётит обнаружен также в бурых землистых продуктах изменения анапайта с Керченского полуострова и среди выделений пицита с Ильменских гор.

Образование гётита по фосфатам железа представляет результат окисления железа еще до полного распада структуры исходного минерала.

Гематит эвапоритов. Как известно, красная окраска свойственна многим ископаемым солям; ее причиной являются очень мелкие включения гематита. М.Стронг (Strong, 1956) показал, что в красных ископаемых солях различного возраста, включая девонские, содержатся реликты железобактерий, вероятно, *Gallionella* и *Leptothrix*, с которыми ассоциируется гематит в виде гексагональных пластинок, вытянутых кристаллитов и выделений неправильной формы. А.Мюллер и В.Шварц (Muller, Schwartz, 1955), а позже Э.Биен и В.Шварц (Bien, Schwartz, 1965) установили, что гематитом сложены реликты железобактерий типа *Leptothrix* в пермских и триасовых красных и оранжевых карналлитах и сильвинитах ряда месторождений ФРГ и США. Они имеют вид трубчатых, частично сильно изогнутых обрывков футляров; в тех же образцах обычны чешуйки гематита.

Нами были изучены образцы красного сильвинита из Соликамского (пермь) и Солигорского (девон) месторождений. После погружения образцов в дистиллированную воду и растворения сильвина и галита образовался красный остаток, состоящий из гематита. Гематит в остатке от растворения соликамского сильвинита состоит из различных под световым микроскопом нитей железобактерий *Gallionella* и *Toxothrix trichogenes* или их обрывков. В остатке от растворения сильвинита из Солигорска различаются обрывки тонких нитей, которые сходны с реликтами *Toxothrix trichogenes*.



В электронномикроскопических препаратах остатков от растворения сильвинита различимы сложенные гематитом нитевидные и округлые дисковидные формы, по-видимому, представляющие реликты железобактерий, а также отдельные полигональные пластинки гематита, которые образовались путем перекристаллизации сложенных им бактериальных реликтов, преимущественно дисковидных (фиг. 70-72).

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что образование гематита, заключенного в сильвините, происходило через стадию ферригидрита при окислении закисного железа, которое поступало в раствор из донных илов, где шли процессы бактериальной редукции.

Гематит красных карбонатных пород. Среди осадочных карбонатных пород известны красные морские известняки. Их примером могут служить темно-вишнево-красные ордовикские известняки из Киннеколле в Швеции с обильными ископаемыми; такие же по окраске известняки известны в шт. Теннесси (США) и в других местах. По предположению Р.Рэймонда (Raymond, 1927), окрашивающий известняки гематит представляет терригенный материал, образовавшийся в специфических условиях выветривания.

Однако, возможно, что первоначально известняки содержали закисное железо, которое перешло в окисное после того, как породы оказались в окислительной обстановке, причем сначала при участии железобактерий образовался ферригидрит, который позже перешел в гематит. Нахождение реликтов бактерий в известняках отмечено в литературе. Например, реликты нитевидных бактериальных тел толщиной 1,3-1,8 мк, по данным А.Г. Володина (1947), обнаружены в пермских железистых онколитовых известняках в массе красноватого карбонатного вещества. Содержание небольших количеств  $FeO$  в известняках является обычным; в некоторых из них оно достигает 0,65% (Уолф и др., 1971).

Гематит в карстовых полостях в известняках. Приуроченность гипергенного гематита к карбонатным породам отмечена рядом авторов. Путем замещения известняков образовались некоторые залежи гематита в карстовых полостях. Одним из примеров может служить месторождение у с. Избиши близ г. Лебедяни, где гематитом замещены девонские известняки (Пустовалов, 1933). Таким же путем формировались гематитовые залежи в карстовых воронках месторождения Фернес в Англии (Данхэм, 1955).

В цинковых месторождениях района Лонг-Лэйк (пров. Онтарио, Канада) гематит отлагался при гипергенном изменении железистого сфалерита из растворов, циркулировавших в рудовмещающих известняках (Brown, 1943). В свинцово-цинковом месторождении Болмэт (шт. Нью-Йорк, США), руды которого залегают в известняках, при процессах выветривания образовалась гематитовая железная шляпа; известняки частью пигментированы гипергенным гематитом (Brown, 1936).

Для выяснения возможной роли ферригидрита в образовании гематита по известнякам нами были проведены опыты по осаждению водной окиси железа порошком кальцита.

### Осаждение водной окиси железа кальцитом

Растворы; содержание Fe в г/л	Конечные продукты
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; Fe = 293.	Гётит
$\text{Fe}^{3+}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; Fe = 25	Ферригидрит
То же; Fe = 2,5	Ферригидрит
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; Fe = 1,8	Ферригидрит
$\text{FeSO}_4$ ; Fe = 48	Ферригидрит

Осаждение ферригидрита кальцитом из растворов солей  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  несомненно. Сущность этого процесса заключается в том, что в контакте с кальцитом вследствие нейтрализации кислоты, которая содержится в растворах сульфата  $\text{Fe}^{3+}$ , резко усиливается гидролиз с быстрым образованием водной окиси железа, а это является важнейшей предпосылкой для образования ферригидрита. При использовании сульфата  $\text{Fe}^{2+}$  протекают реакции гидролиза и окисления. При действии на кальцит наиболее концентрированных растворов феррисульфата, которые наименее гидролизованы, выделяется гётит; благодаря пониженной скорости течения реакции он образует подобие псевдоморфоз по кальциту (фиг. 72).

Источником сульфата железа для образования в карбонатных породах ферригидрита, а затем гематита, является серный колчедан некарбонатных пород, через которые просачиваются растворы, попадающие в карстовые полости. Например, в месторождении Фернес такими породами являются обогащенные пиритом глинистые сланцы.

Ферригидрит в современных пещерах найден в районе Хайдаркана; бактериальные реликты в нем не обнаружены.

Гематит и гётит в железных охрах. Авторами были изучены железные охры из отечественных и зарубежных месторождений, образовавшиеся, вероятно, в значительной части в мезозое. Плотные охры в прошлом описывались под названием болосов; для рыхлых охр отдельными авторами использовалось название "умбра". Некоторые охры были объектами специальных химических исследований, которые, однако, не дали ответа на вопрос об их минеральной природе (Сургунов, 1902).

Окраска изученных нами охр желтая, бурая или красная. Как следует из данных электронной микроскопии и электронографии, все охры представляют полиминеральные образования. Минералы железа в красных охрах представлены гематитом, а в желтых и бурых — гётитом. Кроме того, в охрах в том или ином количестве содержатся слюды (включая гидрослюду), каолинит, галлуазит или монтмориллонит; в некоторых охрах обнаруживается кварц. На фиг. 73 приводятся электронномикроскопические фотографии железных охр из зоны окисления месторождения Акчатау (Казахстан), состоящих из гематита, галлуазита и гётита. Для гематита характерна недостаточная пространственная ориентировка пластинок в агрегатах или неупорядоченность структуры. Некоторые выделения гётита представ-



лены сростками кристаллитов, частью звездчатыми тройниками (фиг. 74). Такие сростки гётита в железных охрах отмечены и другими авторами (Zinkl, 1965, Gomes, 1966; Atkinson et al., 1968).

Гематит, содержащийся в древних железных охрах, можно рассматривать как продукт самопроизвольного превращения ферригидрита, в том числе выделившегося при участии железобактерий. Гётит может выделяться непосредственно из растворов, если их pH исключает образование ферригидрита. Примером могут служить охристые и плотные новообразования этого минерала на стенках горных выработок в серноколчеданном месторождении Моно на Кубе (фиг. 75).

#### КЛИМАТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ И ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Образование окислов железа в зоне гипергенных процессов (почвы, кора выветривания, зона окисления, осадочные породы) преимущественно происходит из соединений  $Fe^{2+}$ . Наиболее распространенные гипергенные окислы  $Fe^{3+}$  — гематит ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) и гётит ( $\alpha - FeOOH$ ); значительно реже встречаются лепидокрокит ( $\gamma - FeOOH$ ) и маггемит ( $\gamma - Fe_2O_3$ ).

Так как при обычных для гипергенных процессов температурах гематит получить не удалось, а его образование при таких температурах в природе бесспорно, то долгое время господствовало представление о возникновении гематита в результате дегидратации гётита — типичного гипергенного минерала. Однако еще в 1931 г. Г.Таннел и Е.Позняк (Tunnel, Posnjak, 1931) экспериментально показали, что в системе  $Fe_2O_3 - H_2O$  переход гематита в гётит может происходить при температуре не ниже  $130^\circ$ . В отсутствие  $H_2O$  дегидратация гётита с его переходом в гематит происходит при температуре около  $400^\circ$ . Из этого следует, что образование гематита в зоне гипергенеза путем дегидратации гётита исключено, как и образование гётита непосредственно по гематиту. Переход гётита в гематит может быть вызван кипячением при  $100^\circ$  природного гётита в 0,1 N HCl в течение нескольких недель (Tunnel, Posnjak, 1931) и нагреванием гётита в автоклаве в N KOH при  $150^\circ$  (Smith, Kidd, 1949). В зоне гипергенеза, где подобные процессы невозможны, железо гематита может переходить в раствор в восстановительной среде и выпадать из него при окислительных реакциях в виде гётита.

Общие данные о миграции железа и условиях возникновения окислов  $Fe^{3+}$  в зоне гипергенеза. Так как гидролиз солей трехвалентного железа с образованием его водной окиси происходит даже в весьма кислых растворах, то содержание  $Fe^{3+}$  в поверхностных водах в ионной форме ничтожно мало: при pH от 5 до 8 и характерных для воды в контакте с воздухом значениях Eh от +30 до +50 мв теоретически в истинном растворе может быть не более 0,01 мг/л  $Fe^{3+}$ ; в отличие от  $Fe^{3+}$ , содержание  $Fe^{2+}$  в растворах даже при pH 5 и Eh +30 мв может превышать 100 мг/л

(Нет, Сторгер, 1959). Однако в контакте с воздухом при обычных для природных растворов рН  $Fe^{2+}$  переходит в  $Fe^{3+}$ .

В достаточно аэрированных водах с рН около 5 и выше при содержании  $Fe^{3+}$  более 0,01 мг/л железо представлено не ионами, а коллоидными частицами и их сгустками или входит в состав органических соединений. В частности, это справедливо для речных вод, в которых обычно содержание  $Fe^{3+}$  превышает указанную выше теоретическую величину.

Соотношение между количеством коллоидных водных окислов железа, которые переносятся преимущественно в виде коагулятов, и его органических соединений в природных водах варьирует в широких пределах и зависит от климата. Образование коллоидной водной окиси железа в зоне гипергенеза представляет широко распространенный процесс. Ее перенос в виде отдельных частиц и сгустков возможен в любых реках, так как оседание их в движущейся воде происходит медленно.

Среднее содержание Fe в реках мира составляет около 0,7 мг/л. На территории СССР по высокому содержанию железа выделяются реки Крыма; в некоторых из них его содержание достигает 7,7 мг/л (Алекин, 1949<sub>1,2</sub>).

Если исходные растворы содержат соединения закисного железа, то образование отдельных минералов из группы водных окислов  $Fe^{3+}$ , которое происходит в окислительной обстановке, зависит от рН раствора и от скорости течения реакций окисления. В слабо кислых до очень слабо щелочных растворах умеренно быстрое абиогенное окисление двухвалентного железа приводит сначала к образованию зеленых гидроокислов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  — протолепидокрокитов; при продолжающемся окислении они дают лепидокрокит ( $\gamma-FeOOH$ ), который в сравнении с гётитом термодинамически менее устойчив.

При более быстром абиогенном окислении образуется устойчивый гётит. Щелочная реакция и медленное течение окисления  $Fe^{2+}$  в растворах благоприятны для образования магнетита. При очень быстром окислении  $Fe^{2+}$  образуется ферригидрит, который испытывает превращение в гематит. Важнейшими факторами, благоприятствующими быстрому окислению  $Fe^{2+}$  и тем самым образованию ферригидрита, является каталитическое действие железобактерий и растворенного кремнезема.

Образование гётита в природе может протекать при значительно более разнообразных условиях, чем образование гематита (через стадию ферригидрита) и тем более — лепидокрокита.

Непосредственное возникновение ферригидрита по гётиту и лепидокрокиту исключено, так как эти минералы не растворяются при рН, характерных для зоны гипергенеза. Существование корок гематита на некоторых выделениях гётита (Leitmeier, 1926) следует связать с превращением в гематит ферригидрита, который отлагался после гётита.

Геохимическая история железа и образование его гипергенных минералов находятся в тесной связи с процессом формирования кор выветривания.



Главные предпосылки для интенсивного выветривания — теплый до жаркого влажный климат и рельеф, делающий возможным резкое преобладание просачивания над стоком и обилие трещин в исходных породах. При разных условиях циркуляции нисходящих вод атмосферного происхождения наиболее интенсивно процессы выветривания протекают во влажных тропиках и наименее интенсивно — в приполярных областях.

Образование коры выветривания происходило еще в древнем докембрии. В течение весьма длительного периода она формировалась при отсутствии наземной растительности, а следовательно и почв.

После возникновения наземной растительности (силур) появился новый важный фактор гипергенеза — растворимые гумусовые соединения. По-видимому, до карбона климат Земли был однообразным, весьма благоприятным для химического выветривания.

В истории послекарбоновых кор выветривания на любом участке суши, где после завершения горообразовательных процессов установился относительный тектонический покой, следует выделять два периода: а) ранний, когда формирование продуктов выветривания происходит при отсутствии растительности и почвы, и б) поздний, когда на уже сформировавшейся коре выветривания существуют растительный и почвенный покровы. Основа для выделения первой стадии в формировании коры выветривания состоит в том, что процессы химического выветривания, приводящие к накоплению элювиального материала, начинаются сразу же после затухания интенсивной механической денудации, когда условия для создания растительного покрова еще отсутствуют. Он возникает значительно позже, когда кора выветривания уже существует и может служить материнской породой почв.

В первый период кора выветривания формируется без участия органических веществ. Во второй период, т.е. после возникновения почвенного покрова в коре выветривания с участием органических веществ происходят преобразования, характер которых зависит от климата и других факторов. От этих факторов зависят также миграция железа и образование его окислов. У.Швертманн (Schwertmann, 1969) одним из первых пришел к заключению о существовании зависимости от климата распределения гематита и гётита в почвах, но природа этой зависимости осталась не вполне ясной.

### Области тропиков с чередованием сухих и влажных сезонов

В тропических областях с чередованием сухих и влажных сезонов продолжительность первых составляет до 10 месяцев. Количество осадков в течение года может превышать 1,6 м (у экватора местами до 10 м). Средние годовые температуры около 20° (у экватора 27–29°). Повышенными являются и температуры грунтовых вод: например, на территории Либерийского штата (Западная Африка) они составляют от 23,3 до 31,5° (Бронева и др., 1970). На долю влажного периода в среднем приходится 80–100% осадков. Воды

существенно бикарбонатные с pH 4,5-6, содержание железа в них обычно ничтожно мало, свободной  $\text{CO}_2$  - до 40 мг/л,  $\text{SiO}_2$  - до 8 мг/л; общая минерализация - не более 100 мг/л (Шварцев, 1972).

В ранний период формирования коры выветривания железо при обильном поступлении атмосферных вод окисляется в решетках железосодержащих силикатов еще до их полного распада. Поэтому элювиальные продукты выветривания железосодержащих силикатов представлены нонтронитом или гипергечными окислами железа. Накоплению нонтронита благоприятствует умеренный дренаж, когда вынос кремнезема является ограниченным. Сильное промывание выветривающихся пород приводит к образованию непосредственно по железистым силикатам гётита. Строение исходной породы сохраняется; поэтому для материала раннего периода формирования коры выветривания часто употребляются названия "структурные" охры, "структурные" бокситы, "структурные" глины. Состав "структурных" продуктов выветривания зависит от характера исходных пород.

На серпентинитах Кубы в ранний период формирования коры выветривания образовались компактные, сильно пористые почти мономинеральные гётитовые охры; часть их представлена продуктами гидролиза нонтронитов. В Гвинее на породах, богатых глиноземом, в ту же стадию формирования коры выветривания образовались "структурные" бокситы, в которых железо содержится в виде гётита, а на ультраосновных породах - "структурные" гётитовые охры. Мощност "структурных" продуктов выветривания зависит от локальных причин.

В поздний период формирования коры выветривания после появления растительности и почвенного покрова в элювий в периоды дождей попадает много растворенных органических веществ. Их бактериальное разложение вызывает появление больших количеств углекислоты и создает в ранне образованных продуктах выветривания восстановительные условия; железо гётита переходит в растворы в виде бикарбоната закисного железа. При смене восстановительных условий на окислительные  $\text{Fe}^{2+}$  подвергается быстрому окислению при участии железобактерий, образуется ферригидрит, который переходит в гематит.

Распространенность гематита в тропиках и его приуроченность к верхним частям коры выветривания общеизвестны, однако причина этого и генетические соотношения гематита с гётитом оставались неясными. Отмеченное для тропических областей возрастание количества гематита в более древних корах выветривания (Shermann et al., 1953) согласуется с нашей концепцией постепенного преобразования гётита в гематит вследствие перехода железа в раствор в виде  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  и последующего образования ферригидрита.

Представление о миграции железа в виде  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  было на основании детальных исследований сформулировано М.Бонифа (Bonifas, 1959).

Непосредственным подтверждением существования бикарбоната закисного железа в растворах, пропитывающих "структурные" продукты выветривания, является обнаружение в микроскопических пре-



паратах буровато-желтых "структурных" гётитовых охр по серпентинитам Кубы сложенных гематитом реликтов железобактерий *Gallionella* и *Toxothrix*. Величина pH вод верхних горизонтов коры выветривания на серпентинитах Кубы составляет 6,4-6,8 (Никитин и др., 1969), что является благоприятной предпосылкой для деятельности железобактерий с образованием ферригидрита, который позже переходит в гематит. В нижних горизонтах этой же коры выветривания pH достигает 8,4 и более. Зооглейные формы *Gallionella* обнаружены также в красных охрах коры выветривания на долеритах Гвинеи и в красных охрах Кимперсая (Ю.Урал). В основании латеритной коры выветривания Гавайских островов в мелких полостях базальтовых пород встречается сидерит, отложение которого происходило из нисходящих растворов, содержавших бикарбонат  $Fe^{2+}$ . Продуктами выветривания этого сидерита являются гематит и гётит (Patterson, 1971). Возможно, что ферригидритом частью является коллоидная рентгеноаморфная водная окись железа, установленная отдельными авторами в составе элювиальных продуктов тропического выветривания (Hartassowitz, 1926; Köster, 1955; Segalen, 1968). Она обнаружена также в составе выносимого Нилом из тропических областей бурого ила (Hamdi, Epprecht 1953; Hamdi, Jberg, 1954).

В зависимости от относительного содержания железа и алюминия в исходных породах при тропическом выветривании образуются латеритные железные руды или латеритные бокситы. Образование латеритных железных руд представляет характерный процесс выветривания серпентинитов. Строение зрелого профиля их коры выветривания отличается удивительным однообразием в различных районах мира. В ней можно выделить две основные зоны: верхнюю - зону гематита с подчиненным количеством гётита и нижнюю - зону гётита (фиг. 76), нередко переходящую книзу в зону нонтронита. Зона гётита обычно сложена сильно пористым компактным материалом. Гётит представлен очень тонкими игольчатыми частицами и их сростками (фиг. 77). В районе Конакри (Гвинея) более 60% из них имеют величину меньше 5 мк (Блондель, 1955).

Причиной пористости является вынос кремнезема и магнезия. Переходы от гётитовой зоны к зоне, в которой главным или весьма существенным минералом является землистый гематит, постепенный. В верхней части профиля обычны гематитовые или состоящие в основном из этого минерала мелкие конкреционные образования. На некоторой глубине от поверхности они нередко сцементированы или слагают сплошную плиту. Для зоны гётитовых охр характерно сохранение строения исходной породы; при их переходе в существенно гематитовые охры оно исчезает. Благодаря различию в характере окислов железа верхняя зона профиля обычно красная, а нижняя - буро-желтая. На Кубе мощность верхней зоны - до 7 м, чаще 3-4 м; общая мощность гематитовой и гётитовой зон достигает 60 м (Финько и др., 1967).

Указанные особенности строения профиля зрелой тропической коры выветривания на серпентинитах помимо Кубы характерны для Гви-

неи (Блондель, 1955), Новой Каледонии (Рутье, 1955), Филиппин (Сантос Иниго, 1955). На острове Борнео в коре выветривания на серпентинитах, мощность которой составляет 7,5 м, обогащенная гематитом зона отсутствует; главным минералом из группы окислов железа является гётит (Schellmann, 1964). Возможной причиной этого следует считать размыв верхней зоны латеритного элювия.

Тропическая кора выветривания на долеритах бассейна реки Конкуре в Гвинее, по Ж.П. Лажуани и М.Бонифа (1964), также характеризуется развитием гематитовой зоны над зоной гетита; гематит является важнейшим минералом желвачков и панциря, развитых в верхних частях коры выветривания. Характерные для зоны гётита желтые компактные продукты ("желтый пряник") отличаются высокой пористостью и сохранением реликтовой структуры долерита. В зоне гематита, где преобладает землистый материал, встречаются и красные компактные охристые продукты с реликтовой структурой долерита ("красный пряник").

Развитие обогащенной железом плиты (панциря, кирасы) в верхах коры выветривания, как и образование желвачков, состоящих в основном из окислов железа и заключенных в красном землистом материале, связано с привносом железа. Его основным источником является гётит. С переходом в раствор железа гётита связана утрата продуктами выветривания реликтовой структуры пород. В СССР тропическая кора выветривания по серпентинитам сохранилась, например, в Кимперсае на Южном Урале.

Многие тропические коры выветривания, формировавшиеся до и после проявления растительного и почвенного покрова на породах с повышенным содержанием глинозема, состоят из трех зон: а) верхняя — зона латеритных бокситов без реликтового строения исходной породы; характерна повышенная концентрация гематита до образования обогащенной им плиты; б) средняя — зона латеритных бокситов с реликтовым строением исходной породы (зона "структурных" бокситов); в) нижняя — зона глинистых минералов с реликтовым строением исходной породы.

В верхней зоне окраска материала коры выветривания в целом кирпично-красная или вишнево-красная. Ниже она обычно желтая или бурая; примерами могут служить "структурные" бокситы месторождений: Покос-де Кальдос в Бразилии (Harder, 1952) и КМА (Никитина, 1971). Вследствие выноса ряда компонентов бурые структурные бокситы являются сильно пористыми.

Верхняя часть толщ древних бокситовых латеритов в некоторых местах (Покос-де Кальдос в Бразилии и др.) представлена скоплениями обломков бокситового материала (Harder, 1952); местами, как в Арканзасском месторождении, верхний горизонт состоит из бокситов конкреционного сложения (Gordon, Tracey, 1952). Образование горизонта бокситовых обломков и конкреций связано с механической дезинтеграцией материала и выделением гидратов глинозема из растворов вокруг обломков "структурного" боксита. Переотложе-



ние глинозема следует связать с воздействием на бокситы органических веществ.

Лепидокрокит, как продукт тропического выветривания, не отмечен. Вероятной причиной этого можно считать быстрое течение реакции окисления, которое приводит к образованию гётита или ферригидрита.

Данные изучения почв указывают на то, что при изменении климата на умеренный, когда нисходящие растворы становятся более богатыми органическими соединениями, гематит растворяется: при разложении органических соединений железо выделяется в виде гётита (Schwertmann, 1971). Особенно энергичное растворяющее действие на гематит оказывают полифенолы (Ellis, 1971).

В областях постоянно влажных тропических лесов, которые характерны для низко расположенных равнин влажных тропиков, выветривание силикатов приводит к образованию каолинита (Иванова и др., 1958). Скорость бактериального разложения органического вещества здесь меньше скорости его накопления в элювиальных продуктах. Железо выносится в виде органокомплексов. Примерами могут служить области влажных тропиков в Африке, а также области туманных лесов в Северном Вьетнаме (Фридланд, 1963).

Минерализация речных вод современных тропических областей очень низкая (30–246 мг/л). Некоторые из них переносят много органического вещества (до 70% сухого остатка), происходящего в значительной части из тропических болот; окраска воды таких рек бурая до почти черной (Максимович, 1955). Железо в главной массе переносится в виде тонких взвесей гётита и гематита, вымываемых из кор выветривания. В реках Венесуэлы содержание растворенного Fe составляет до 0,30 мг/л, а общее содержание Fe достигает 18 мг/л (Livingstone, 1963). По-видимому, это железо рассеивается в морских осадках.

### Области Средиземноморья

В странах средиземноморского побережья (Италия, Югославия, Испания, Греция, Франция, Марокко и др.) в областях развития карста на известняках и доломитах обычны глиноподобные красноватые продукты выветривания, получившие название terra rossa. Они выполняют карстовые углубления и трещины в известняках или образуют почвы на них. Особенностью terra rossa является крайне низкое содержание органического вещества; характерно наличие в terra rossa небольших количеств кальцита и доломита, окислов железа и иногда минералов свободного глинозема. Содержание  $Fe_2O_3$  в terra rossa составляет от 5 до 32% (Blanck, 1930). Реакция почв на terra rossa нейтральная или слабо щелочная (pH 7–8).

В terra rossa Испании из глинистых минералов главную роль играет иллит, иногда обнаруживается каолинит; железо в глинистой фракции представлено гематитом (Taboadela, 1953). По нашим данным, в земляных выделениях гематита из terra rossa в дорожном

обнажении по Рио-Анчо (Восточная Испания) имеются зооглеи типа *Gallioella* (фиг. 78). В terra rossa Италии в глинистой фракции содержится 65–70% каолинового минерала, 10% иллита, 5% гематита, около 5% гётита (Lippi–Boncombi, 1955). В некоторых terra rossa Греции, помимо каолинита и иллита, обнаружены вермикулит и кварц (Nicolas, Robert, 1971).

Климат Средиземноморья отличается жарким сухим летом и дождливой, умеренно холодной зимой. В Испании в области распространения terra rossa средняя годовая температура равна 12–18°, количество осадков в год составляет от 300 до 700 мм. В Умбрской провинции Италии, где terra rossa широко распространена, среднегодовая температура равна 14°, а среднегодовое количество осадков – 909 мм.

Источниками железа гематита следует считать различные железосодержащие минералы, образующие рассеянные очень мелкие частицы в известняках. К их числу относятся пирит, хлорит, биотит, авгит, роговая обманка и др. (Tučan, 1912; Lippi–Boncombi, 1955). По Б.М. Михайлову (1971), на Сомалийском полуострове образование terra rossa на известняках представляло единый процесс с накоплением красноцветных продуктов выветривания базальтов и песчаников на плиоценовой поверхности выравнивания. Климат плиоцена здесь был более влажным, чем современный. Terra rossa Сомалийского полуострова состоит в основном из каолинита (65–70%) и рентгеноаморфных окислов железа (15–20%); в них содержатся конкреции гематита и гётита, кварц, реже – гиббсит.

На Кубе на известняках, содержащих включения обломков серпентинита, образовалась красная латеритная кора выветривания такого же типа, как на массивах серпентинитов; по внешнему виду она аналогична terra rossa. Образования, сопоставимые по условиям нахождения со средиземноморскими terra rossa, на Кубе наблюдаются местами на погребенной поверхности миоценовых известняков, которые перекрыты плотными известняками плейстоцена (фиг. 79). В дорожных выемках хорошо видно, что красный землистый материал terra rossa выполняет мелкие и более крупные карстовые полости; частью он сцементирован кальцитом и представлен плотными массами, раскалывающимися при ударе на угловатые обломки. Молекулярные отношения  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  составляют от 2,7 до 3,6. Содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  ниже 0,1%, содержание FeO до 0,7%.

Terra rossa как продукт древнего выветривания образовалась также на сарматских известняках Крыма; она служит материнской породой черноземных почв (Антипов–Каратаев, Прасолов, 1932). На Соломоновых островах в условиях тропического климата за счет материала коралловых известняков образовались красные железистые бокситы (de Weisse, 1972).

Локальные условия для формирования продуктов типа terra rossa создаются и вне зон постоянно теплого или жаркого климата. Например, красноцветные землистые продукты наблюдаются на палеогеновых известняках, слагающих южные, хорошо прогреваемые солнцем



склоны Ферганского хребта; выветрелый известняк имеет розовую до красной окраску, тогда как окраска неизмененного известняка белая (Розанов, 1951). В областях умеренного климата, где распределение осадков по сезонам года является относительно равномерным, накопления железа в коре выветривания известняков не происходит, так как оно выносятся нисходящими растворами.

Приведенные выше данные позволяют сделать вывод, что землистые красноцветные гематитсодержащие образования (*terra rossa*) на известняках Средиземноморья представляют продукты древнего выветривания железосодержащих минералов известняков. Этот процесс протекал длительно и был сопряжен с интенсивным растворением и выносом карбоната кальция; накоплением остаточного силикатного материала и последующим образованием окислов железа при его выветривании. Важнейшей предпосылкой формирования рассматриваемых красноцветных продуктов является чередование влажных и сухих сезонов в областях теплого или жаркого климата. Развитие карстовых явлений в известняках весьма благоприятно для перетолжения рыхлых продуктов выветривания и их накопления в карстовых углублениях и полостях.

### Области жаркого и сухого климата

Несомненно, что в таких областях химическое выветривание из-за недостатка влаги проявляется несравненно менее интенсивно, чем в областях влажного и теплого климата.

Беспорным доказательством проявления химического выветривания силикатов в областях жаркого пустынного климата служит усиление интенсивности красной окраски некоторых донных песков областей аридного климата с течением времени. Отдельные песчинки покрыты пленками гематита. Главная предпосылка для его образования — выветривание железосодержащих минералов, которое, в свою очередь, становится возможным благодаря поглощению песками влаги изредка выпадающих атмосферных осадков (Norris, 1969).

По А.В. Сидоренко (1956), в Каракумах (Средняя Азия) гематит местами наблюдается на солнечной стороне выходов пород. В.Н. Разумова (1960) обнаружила новообразованный гематит в слое элювия железистых глинистых пород мощностью 0,1–0,2 м в Каратау (Казахстан). В том и другом случаях образование гематита могло происходить через стадию ферригидрита. Повышенные температуры способствуют превращению последнего в гематит; в Каракумах, по А.В. Сидоренко, верхние горизонты почвы летом нагреваются до 50–80°. Согласно А.Г. Черняховскому (1966), в Улутавских горах (Казахстан) на плотных эффузивных породах наблюдаются красные корочки толщиной 1–2 см, реже 5–7 см; в более северных районах элювий имеет бурую окраску.

Т. Уокер с соавторами (Walker et al., 1967) детально изучили выветривание роговой обманки, содержащейся в плиоценовых аркозовых песчаниках пустыни Сонора в Мексике и показали, что продуктом

изменения этого минерала является богатый железом монтмориллонит, который пигментирован гематитом. По-видимому, в пустынях во всех случаях железо извлекается из силикатов содержащими углекислоту растворами. Быстрое течение окисления  $Fe^{2+}$  благоприятствует образованию гематита через стадию ферригидрита. При отсутствии железобактерий ускорение окисления железа вызывается каталитическим действием кремнезема, особенно при повышении концентрации растворенных веществ вследствие испарения воды.

### Области умеренного до холодного климата

Для понимания образования окислов железа в областях умеренного до холодного климата в связи с процессами выветривания первостепенное значение имеет значительно более медленное, чем в тропиках, до крайне медленного течения выветривания и его ограниченность периодами положительных температур.

В ранний период формирования коры выветривания, т.е. до появления на соответствующей территории растительного покрова, более медленное течение реакций окисления железа в областях умеренного климата в сравнении с тропиками имеет следствием его более интенсивную мобилизацию подземными водами. Значительная часть железа из силикатных минералов поступает в растворы в виде  $Fe(HCO_3)_2$  и выносится на поверхность. В корях выветривания на серпентинитах более мощное развитие получает нижняя зона — зона нонtronита, которая располагается под зоной гётитовых охр; обе эти зоны сложены "структурными" продуктами выветривания. Широкое развитие нонtronита объясняется тем, что в зону выветривания поступает несравненно меньше воды, чем в тропиках. Близ поверхности, где нонtronит неустойчив, или при более обильном увлажнении образуется гётит, с течением времени мощность зоны гётитовых охр увеличивается вследствие гидролиза нонtronита.

В более поздний период формирования коры выветривания, т.е. после появления растительного покрова, в нее просачиваются растворы, обогащенные гумусовыми веществами, их разложение происходит несравненно более медленно, чем в зоне тропиков. Поэтому существование столь же длительных периодов насыщения продуктов выветривания водой, как в тропиках, с энергичным восстановлением железа и переходом его в бикарбонат для областей умеренного и тем более холодного климата не характерно. Гематит за счет гётита в отличие от кор выветривания тропических областей не образуется.

В зрелом профиле коры выветривания областей умеренного климата, образовавшейся на бедных глиноземом породах, различимы следующие зоны (сверху вниз): 1. Зона охристых продуктов с гётитом без признаков строения исходных пород. 2. Зона "структурных" продуктов выветривания.

Исчезновение структурно-текстурных особенностей исходный породы следует связывать с переотложением железа при участии орга-



нических веществ, просачивающихся из почвы. Сходный характер имеет кора выветривания на различных породах в современных лесистых областях умеренного климата; например, на Кавказе в зоне с количеством осадков 1200–600 мм средние и верхние горизонты коры выветривания имеют бурю окраску за счет гётита (Черняховский, 1969).

Зрелый профиль многих кор выветривания на породах, богатых глиноземом, практически представлен лишь одной зоной, сложенной каолинитом; в ее нижних частях иногда наблюдается гидрослюда. Для образования элювиальных каолиновых глин характерно наследование структурно-текстурных особенностей исходных пород.

В почвах при обилии гумусовых веществ железо связывается и становится недоступным бактериям групп *Gallionella*, *Leptothrix*, *Toxothrix*. Экспериментально это доказано при использовании хелатов. Только в почвах с грубым гумусом и болотах (*Aristovskaya*, *Zavargin*, 1971), где не все железо связывается в органокомплексы и имеются свободные ионы  $Fe^{2+}$ , обнаружены наиболее обычные железобактерии (*Gallionella* и др.). По-видимому, с их деятельностью связано образование гематита по сидериту в некоторых торфяниках.

Железосодержащие гумусовые вещества, попадающие из горизонта А в горизонт В почв, подвергаются разложению под действием микроорганизмов, например *Pedomicrobium* (*Аристовская*, 1961). При этом выделяются окислы железа (фиг. 80), характерные для ортштейнов. Обычно они представлены гётитом и не содержат гематита, что следует объяснить спецификой выделения окислов железа из его почвенных органосоединений.

Образование гётита при разложении железосодержащих органических веществ иллюстрируется данными Р.Эллиса (*Ellis*, 1971), изучавшего подзолообразование в Австралии. В горизонте А почв, богатых гумусом, железо в основном связано с органическим веществом, гётит редок. Ниже, в ортштейнах горизонта В, этот минерал наблюдается в значительных количествах.

Вследствие цементации водной окисью железа ортштейновый горизонт становится менее проницаемым для воды атмосферных осадков, что вызывает застаивание влаги в расположенной над ним подзолистой почве; создаются восстановительные условия,  $Fe^{3+}$  переходит в  $Fe^{2+}$ . В период иссушения почвы  $Fe^{2+}$  вновь окисляется и выделяются окислы  $Fe^{3+}$ . При благоприятном рельефе происходит боковое перемещение растворов, что имеет следствием накопление окислов железа в местах наибольшей аэрации. Нередко ортштейны представлены плитообразными массами окислов железа мощностью до 30 см. В изученных авторами ортштейнах из Белоруссии, Калининской, Московской и Тульской областей (образцы Почвенного музея ТСХА) окислы железа представлены гётитом.

Методом мессбауэровской спектроскопии гётит обнаружен в дерново-подзолистых, серых лесных, черноземных и светлокаштановых почвах СССР (*Карпачевский*, *Бабанин*, 1974). В оглеенных почвах застойные условия создаются благодаря временному поднятию к

поверхности грунтовых вод на высоту до 1 м. Вследствие восстановления железа оглеенные почвы имеют зеленовато-серую или зеленоватую окраску.

По Ф.Поннамперума и его соавторам (Ponnamperuma et al., 1967), наиболее характерными соединениями железа таких почв являются зеленые закисно-окисные комплексы, которые сопоставимы с протолепидокрокитами, охарактеризованными в первой части настоящей монографии. При быстром абиогенном окислении закисного железа этих комплексов синтезируется гётит, а при медленном — лепидокрокит. Поэтому оба названные минералы могут образоваться при окислении железа в оглеенных горизонтах.

Органокомплексы железа играют большую роль в поверхностных водах зоны умеренного климата. Они несравненно устойчивее, чем неорганические соединения железа (Martell, 1957, Oldham, Gloyna, 1969). Особенно велика роль в переносе железа фульвокислот, которые могут давать с ним растворимые соединения типа хелатов. Концентрации железа органокомплексов в растворах могут быть значительными (Левашевич, 1968). Показано, что хелаты железа могут возникать непосредственно при воздействии продуктов жизнедеятельности растений, например лишайников, на железосодержащие минералы (Schatz, 1962; Schalscha et al., 1967).

Доказано интенсивное извлечение железа (и алюминия) из пород в виде комплексов с ароматическими оксикарбоновыми кислотами, которые образуются при окислительном распаде выветривающегося каменного угля (Максимов и др., 1972). При очень высоком содержании в почвах железа наряду с растворимыми образуются нерастворимые органокомплексы (Пономарева, Николаева, 1964). По И.Шапиро (Shapiro, 1964), при очень высоких концентрациях железа в сильно окрашенных гумусовыми веществами природных водах содержится в основном в коллоидных частицах, защищенных органическими коллоидами, и лишь частью — в хелатах. Воды, содержащие повышенное количество растворенных органических веществ, обычно имеют желтоватую или буроватую окраску; такова, например, вода озера Линсли-Понд в шт. Коннектикут, в США (Shapiro, 1953). Бурые или желтые воды приполярных рек содержат до 45% органического вещества в сухом остатке (Максимович, 1955).

По данным М.Г. Глаголевой (1953), в реке Припять, водосборный бассейн которой характеризуется сильной заболоченностью, из общего количества железа, переносимого речной водой, около 74% содержится в органических соединениях. В некоторых богатых органическими веществами водах Полесья содержание железа достигает 38 мг/л (Лукашев, 1970). В воде болота в районе Кобулетти содержится около 90 мг/л Fe (Сапрыкина, 1963). В противоположность этому река Рион, которая в основном питается талыми водами высокогорной части Кавказа, переносит в виде органических соединений не более 1,5% от всего количества поступающего в нее железа. В водах таежно-мерзлотных областей Якутии содержание железа тем выше, чем больше они переносят органических веществ



(Быкова, Никитина, 1966). Однако из-за весьма медленного выветривания в областях холодного климата вынос из них железа является минимальным.

Железо, поступающее в современные бассейны осадкообразования в виде органосоединений, рассеивается в огромных массах воды.

В подземных водах областей умеренного до холодного климата железо содержится в виде бикарбоната. Если в эти воды после выхода на поверхность не поступает существенных количеств гумусовых веществ, то происходит окисление  $Fe^{2+}$  при участии железобактерий *Gallionella*, *Leptothrix*, *Toxothrix* с образованием ферригидрита.

Обогащение растворов органическим веществом приводит к образованию органокомплексов железа, из которых ферригидрит с помощью названных бактерий не образуется. Хорошей иллюстрацией этого является источник в лесу у ст. Крюково (Московской обл.). У выхода на поверхность воды этого источника и ниже по течению образованного им ручья до впадения в него притока, берущего начало в заболоченной местности, обильны отложения протоферригидрита, сложенного реликтами *heptothrix* и отчасти — *Gallionella*. В месте впадения притока осаждение протоферригидрита прекращается, хотя, как показывают данные анализа проб, взятых в мае 1972 г., содержание железа в воде притока (0,54 мг/л) в 4 раза больше, чем в воде источника (0,13 мг/л). Однако содержание органического углерода в воде притока (9,7 мг/л) в 14 раз больше, чем в воде источника (0,70 мг/л); поэтому развитие названных выше железобактерий с образованием ферригидрита в нем не происходит.

Если коллоидные окислы железа отлагаются вместе со сносимым с суши грубым органическим материалом, то разложение последнего приводит к образованию растворимых органических соединений, которые вызывают ремобилизацию железа с выносом его из осадков; это характерно, например, для дельт Рейна и Эмса (de Groot et al., 1969). При некотором накоплении окислов железа в осадках в стадию диагенеза за их счет формируются минералы с двухвалентным железом.

В осадках озер областей холодного и умеренного климата (СССР, Финляндия, Швеция, Канада) практически единственным минералом группы окислов железа является гётит. Как показал О.Ашан (Aschan, 1907), озерные руды Финляндии содержат 1,09–3,74%  $С_{орг}$ . По нашим данным, содержание  $С_{орг}$  в музейных образцах карельских озерных руд составляет от 1,00 до 1,89%. Это согласуется с образованием содержащегося в них гётита при разложении железоорганических соединений.

### Выводы

В формировании кор выветривания после появления на поверхности Земли растительности следует различать два периода. В первый из них выветривающиеся горные породы лишены почвенного покрова, а во второй на них имеются почвы, вследствие чего, помимо раство-

ренных в воде атмосферных газов, в химических процессах формирования элювия принимают участие органические соединения. В первый период железо в различных климатических зонах фиксируется в гётите и нонроните. Во второй период в тропических областях с чередованием сухих и влажных сезонов железо гётита переходит в растворы и отлагается из них в виде протогематитового вещества — ферригидрита; в областях умеренного климата образование гематита за счет гётита во второй период формирования коры выветривания не имеет места.

Образование terra rossa, окрашенной гематитом, связано с выветриванием известняков в условиях средиземноморского климата. Небольшие количества гематита образуются при выветривании силикатов в условиях пустынь. Во всех случаях возникновение гипергенного гематита связано с трансформацией ферригидрита.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В геохимической истории железа большую роль играет ферригидрит, который является в настоящее время и являлся в прошлом весьма широко распространенным неустойчивым гипергенным минералом из группы окислов  $Fe^{3+}$ . Он может рассматриваться как характерный продукт окисления  $Fe^{2+}$  подземных вод, выходящих на поверхность, так как главное условие для его образования — быстрое течение окисления  $Fe^{2+}$ , весьма характерно для поверхности Земли. В слабо кислых, нейтральных и слабо щелочных растворах причиной быстрого окисления железа обычно является деятельность железобактерий; аналогичные результаты вызывает каталитическое действие кремнезема. В щелочных растворах образованию ферригидрита может способствовать водная окись алюминия. С течением времени ферригидрит самопроизвольно переходит в гематит; таково происхождение гематита осадочных железорудных месторождений и кор выветривания. В растворах с ионами  $Fe^{2+}$  при отсутствии существенных количеств кислорода ферригидрит переходит в гётит.

2. Образование лепидокрокита возможно лишь в тех случаях, когда окислению  $Fe^{2+}$  предшествует выделение из раствора гидроокиси железа —  $Fe(OH)_2$ , которая при частичном окислении  $Fe^{2+}$  дает протолепидокрокиты; это возможно при замедленном течении реакции окисления, например, в растворах с высоким содержанием углекислоты, при очень низких температурах, при отсутствии в растворах железобактерий и существенных количеств свободного кремнезема. Такие условия наиболее обычны при выветривании сидерита. Поэтому главная масса лепидокрокита образуется за счет этого минерала при воздействии на него кислородсодержащих нисходящих растворов. Высокие значения pH исключают образование лепидокрокита из соединений  $Fe^{2+}$ , так как важной предпосылкой для его синтеза является образование протолепидокрокитов, а их возникновение невозможно при высокой концентрации ионов  $OH^-$  (при  $pH \gtrsim 7,5$ ).

3. В элювиальных образованиях, включая типичные коры выветривания и почвы, равно как в зоне окисления большинства рудных месторождений, наиболее обычным минералом из группы окислов железа является гётит (включая гидрогётит). Причина этого сос-

тоит в том, что главная масса окислов железа зоны выветривания образуется при изменении силикатов в окислительной среде, когда окисление железа происходит в основном в индивидах минерала до полного разрушения его структуры. При этих условиях переход существенных количеств железа в растворы в виде  $Fe^{2+}$  невозможен и поэтому исключается возникновение как ферригидрита, переходящего в гематит, так и протолепидокрокитов, необходимых для формирования лепидокрокита. Что же касается гётита, то его синтез при указанных условиях происходит весьма легко.

Медленное окисление  $Fe^{2+}$  до завершения полного распада минерала и перехода железа в раствор характерно также для выветривания магнетита, вольфрамитов, вивианита и др. минералов. При выветривании сульфидов железа растворы имеют очень кислую реакцию; ферригидрит и протолепидокрокиты не образуются, поэтому единственным продуктом реакции окисления обычно является гётит; так образуются гётиты (лимониты) по пириту. При выветривании железосодержащих сфалеритов реакция растворов, в которые переходят составные части сфалерита, близка к нейтральной; из них может образоваться ферригидрит и, при медленном ходе окисления  $Fe^{2+}$ , лепидокрокит.

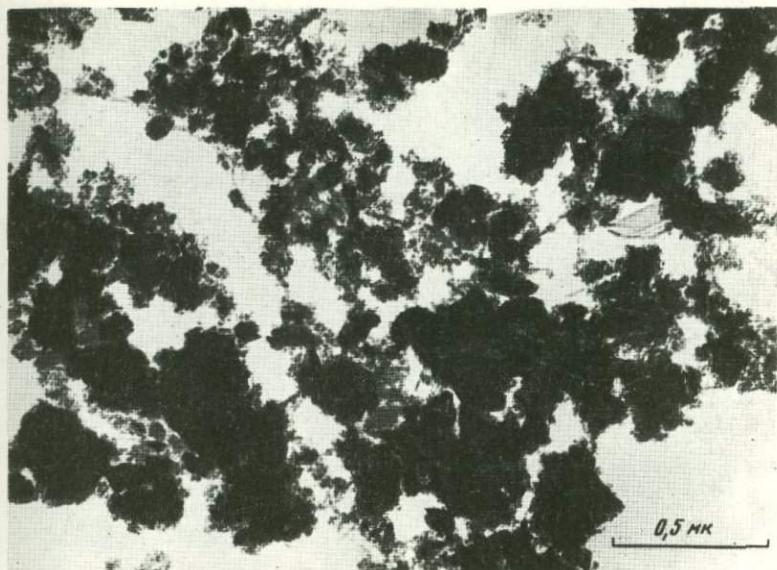
4. Магнетит в зоне гипергенеза отлагается путем синтеза из соединений  $Fe^{2+}$  в щелочных растворах при медленном течении окислительных реакций. Совместное нахождение магнетита с лепидокрокитом или гётитом может объясняться изменением: а) концентраций  $Fe^{2+}$  в растворе; б) pH, в) аэрации раствора.

5. Во все эпохи геологической истории Земли, в том числе и в протерозое, железо поступало в бассейны седиментации в основном в виде ферригидрита. При отсутствии в осадках существенных количеств органического вещества ферригидрит испытывал превращение в гематит; так формировались первично-окисные железные руды, состоящие из гематита (отложения докембрия, ордовика, силура, девона). Аналогичное происхождение имел гематит красноцветных пород различного возраста.

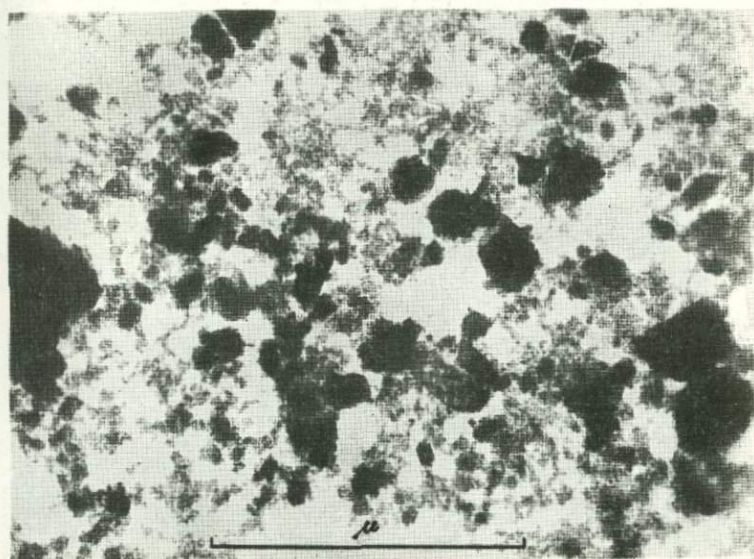
В осадках с повышенным содержанием органического вещества вследствие восстановления при диагенезе железо ферригидрита расходовалось на образование соединений  $Fe^{2+}$ , главным образом, силикатов и сидерита. Гётитовые (гидрогётитовые) хемогенные осадочные руды представляют продукты изменения силикатных и карбонатных руд железа в окислительной обстановке.

6. Термально-осадочные железные руды образовались путем отложения железа из нагретых растворов, вышедших на дно моря, частично на участках с вулканической активностью. Окислению железа с образованием ферригидрита благоприятствовали щелочная реакция морской воды и повышенная температура растворов. Отсутствие значительных количеств органического вещества в осадках было благоприятным фактором для образования гематита по ферригидриту в ходе диагенеза.





Фиг. 1. Ферригидрит, осажденный аммиаком из раствора железо-аммонийных квасцов



Фиг. 2. Ферригидрит, полученный из суспензии  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , содержащей в растворе алюмо-аммонийные квасцы

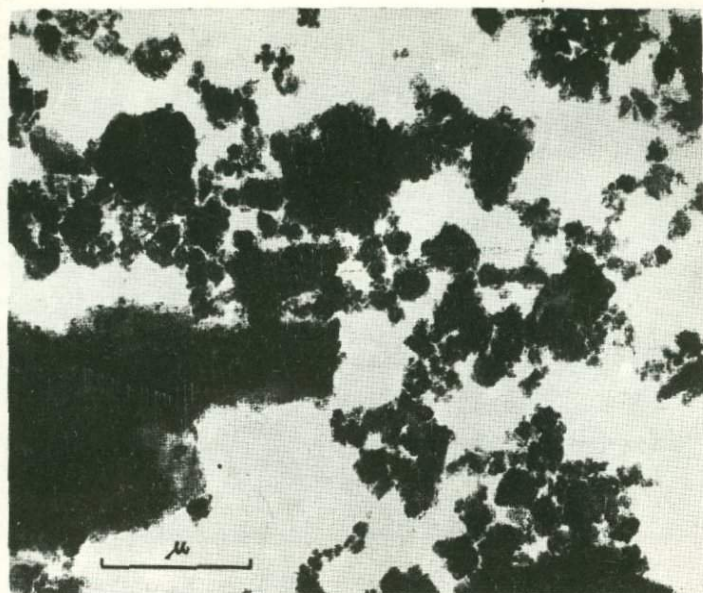


Фиг. 3. Гётит, полученный из раствора бикарбоната железа

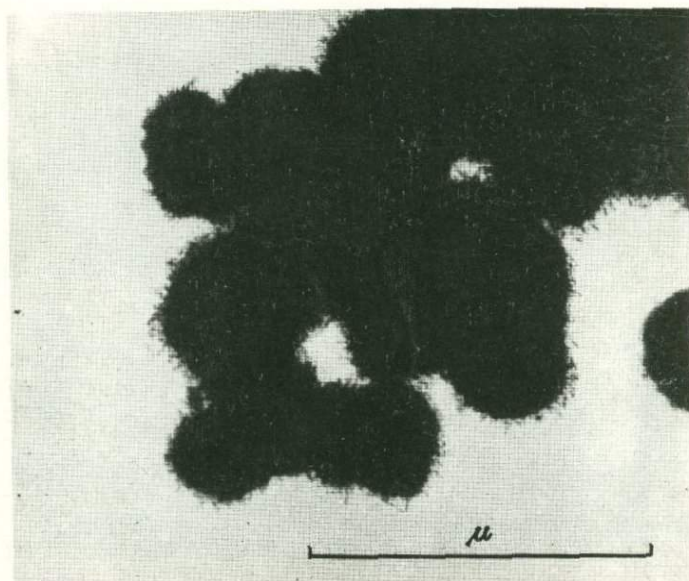


Фиг. 4. Лепидокрокит, полученный из раствора бикарбоната железа

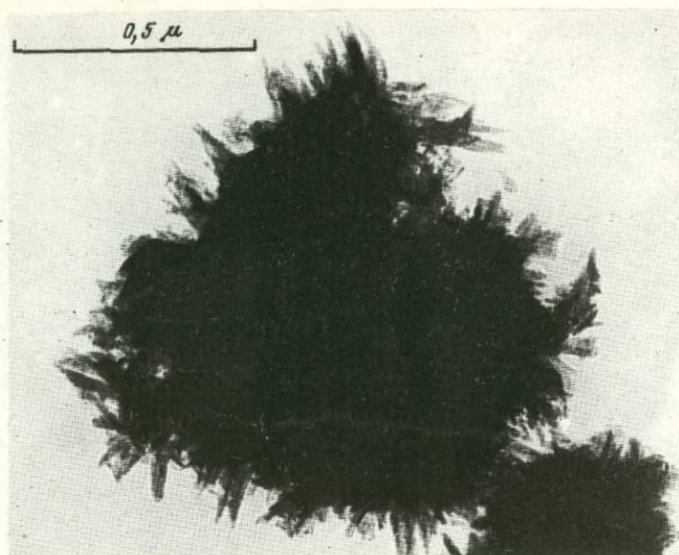




Фиг. 7. Гематит по синтезированному ферригидриту



Фиг. 8. Гётит, образовавшийся в 0,1 N растворе железо-аммонийных квасцов ( $\text{pH}=2,15$ ) по ферригидриту из Караобы

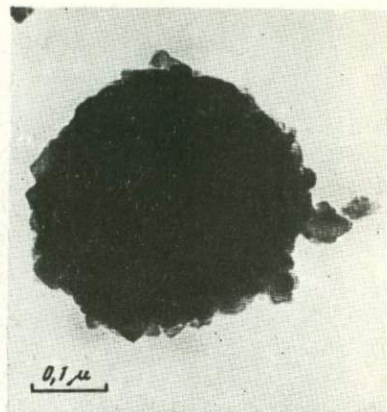
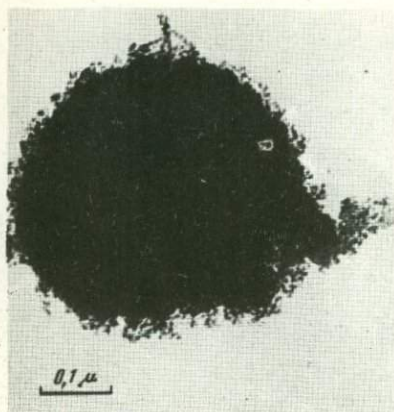


Фиг. 9. Гётит -- продукт превращения ферригидрита из Белоусовского месторождения в растворе ферросульфата

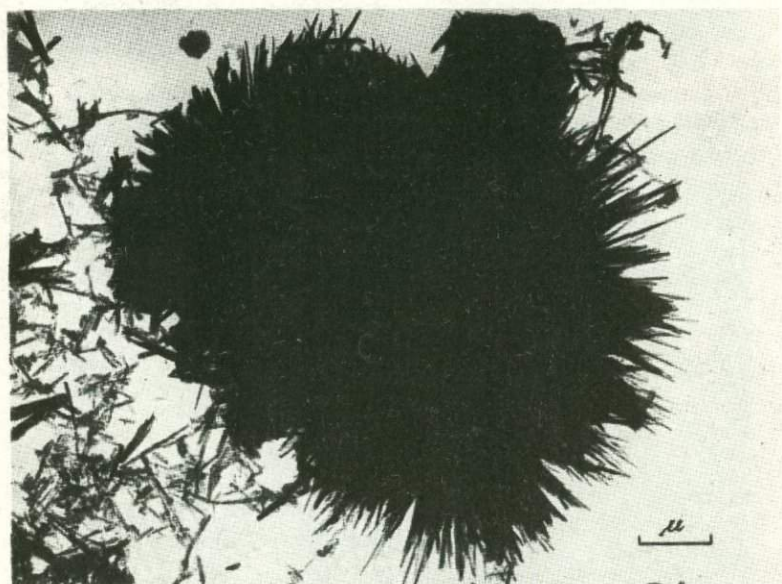


Фиг. 10. Гётит -- продукт превращения синтезированного ферригидрита в растворе ферросульфата

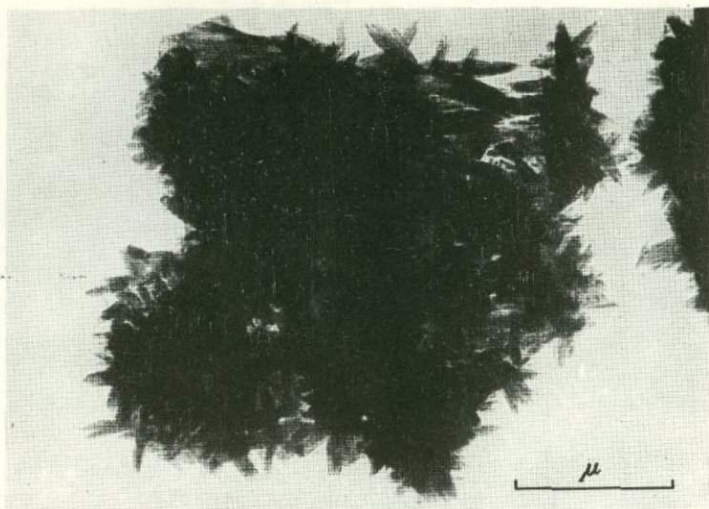




Фиг. 12. Ферригидрит (слева ) и магнетит, образовавшийся по нему под действием пучка электронов



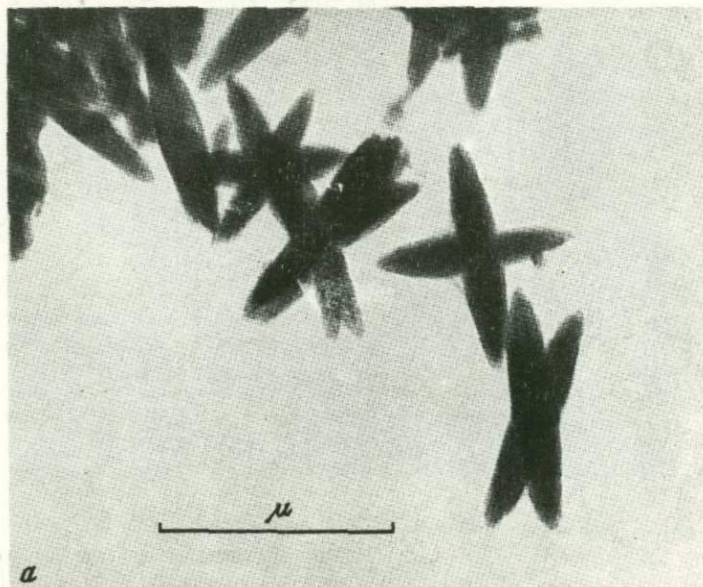
Фиг. 18. Лепидокрокит – продукт выветривания амакинита



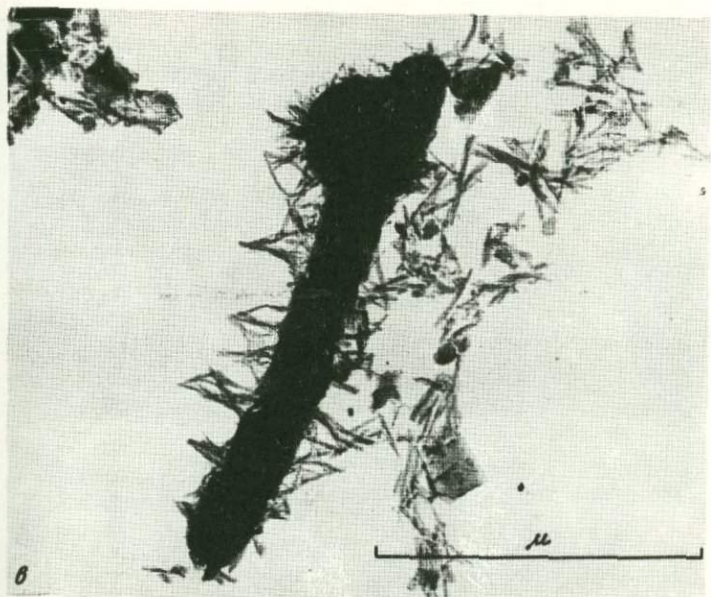
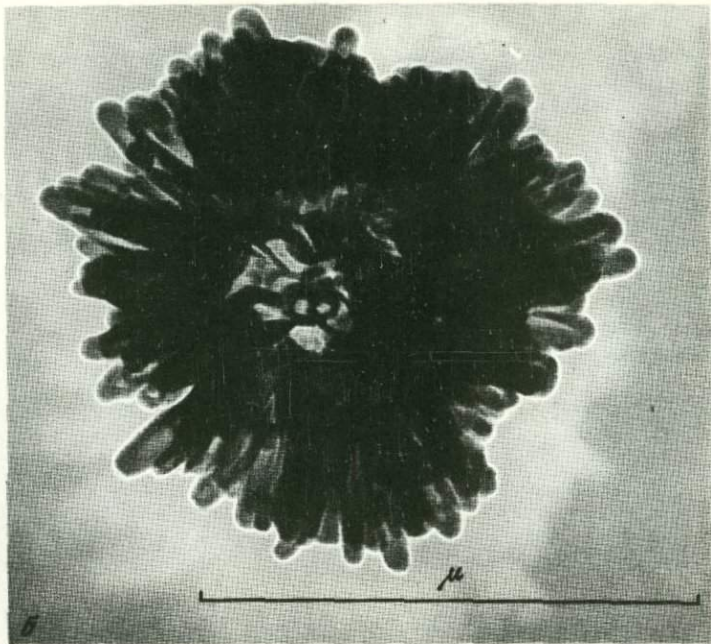
Фиг. 24. Гетит, образовавшийся при воздействии раствора ферросульфата на лепидокрокит из Тросны при 75°С

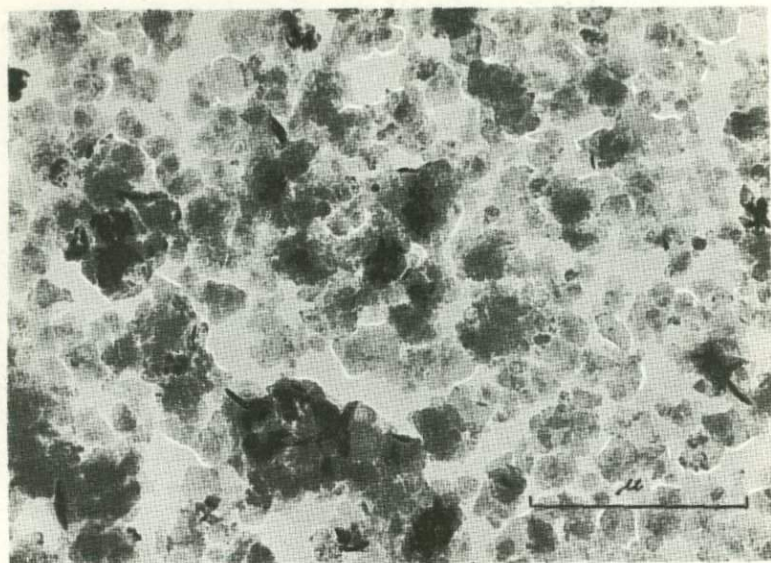
Фиг. 28. Бета-гидроокисел железа

а - синтезированный; б - Довгалеvское месторождение - акаганеит (платино-угольная реплика); в - Смирновское месторождение

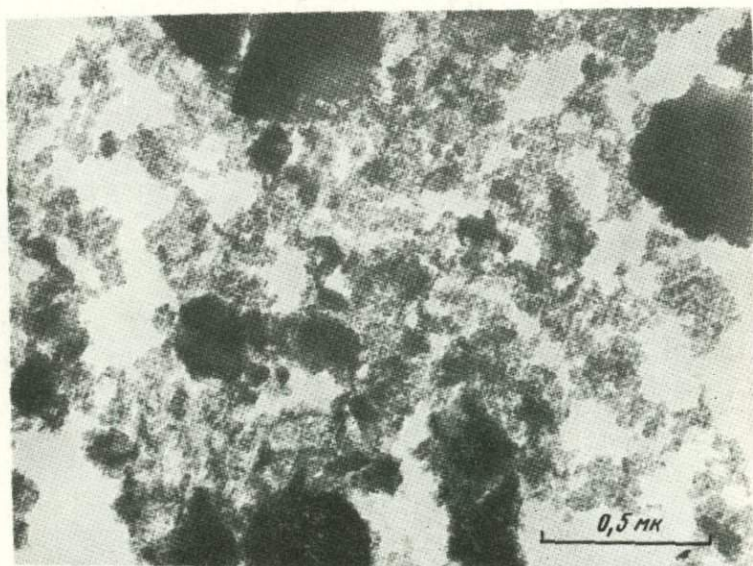






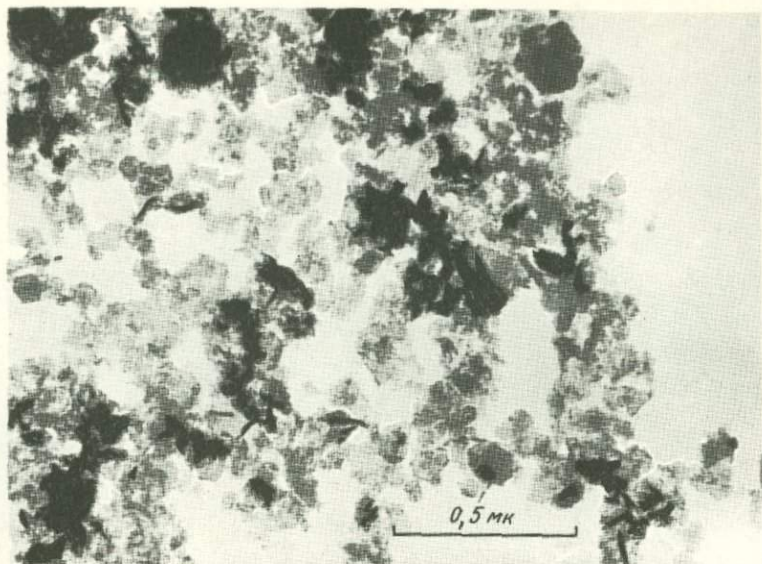


Фиг. 31. Бета-гидроокисел железа, полученный из  $Fe(OH)_2$  действием перекиси водорода при  $pH > 7$

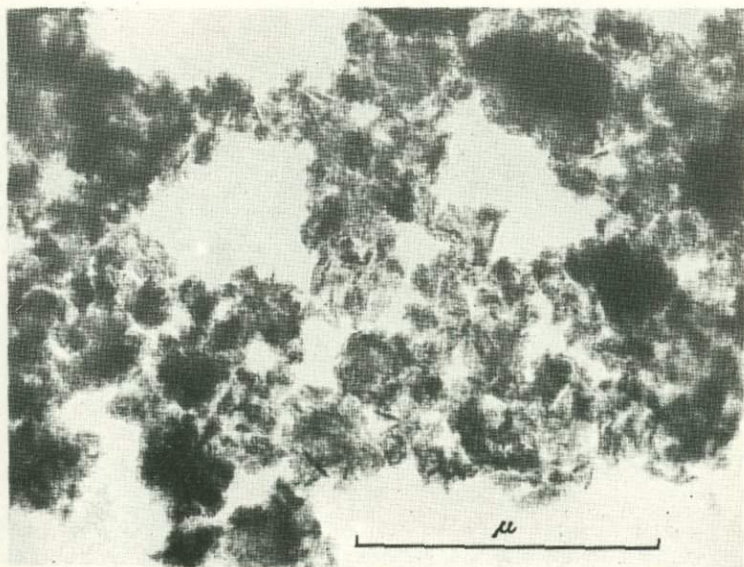


Фиг. 32. Бета-гидроокисел железа, полученный из раствора  $Fe(HCO_3)_2$  при  $pH$  около 10 (окисление в токе кислорода)

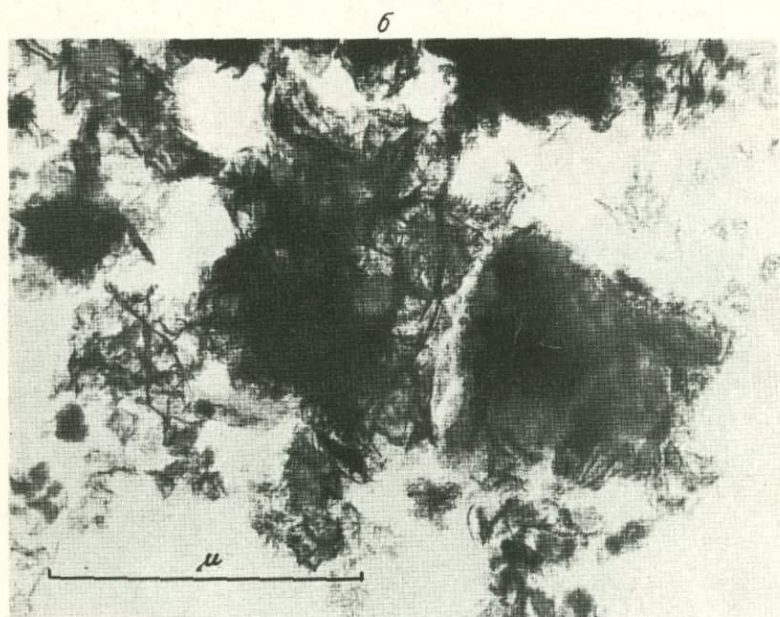
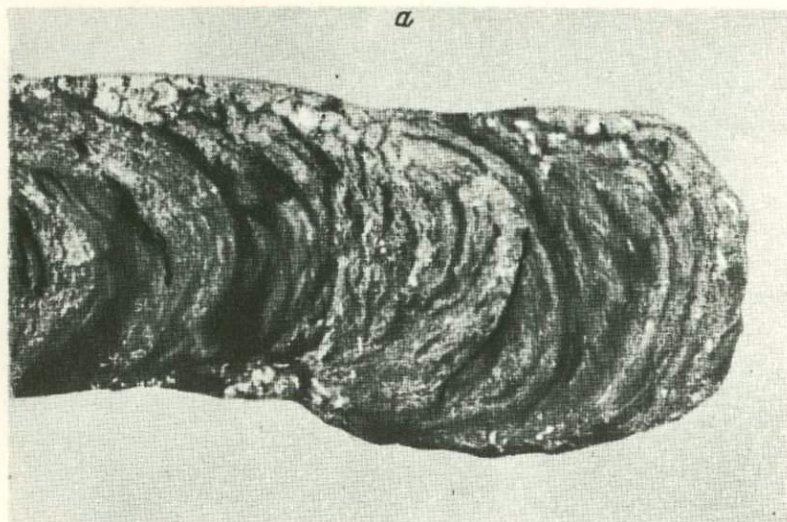




Фиг. 33.  $\delta'$ -FeOOH, полученный из раствора FeCl<sub>2</sub> при pH около 7,7 (окисление в токе кислорода)

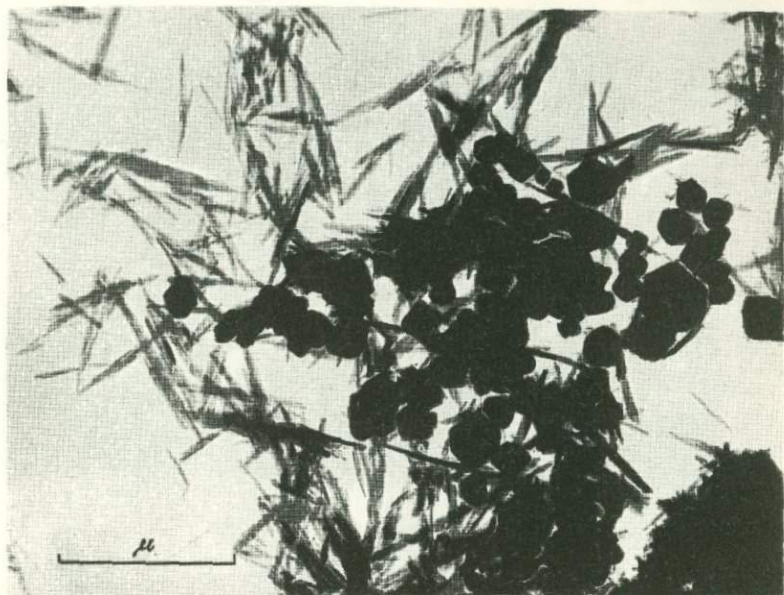


Фиг. 34. Гётит - продукт превращения  $\delta'$ -FeOOH при 60°C

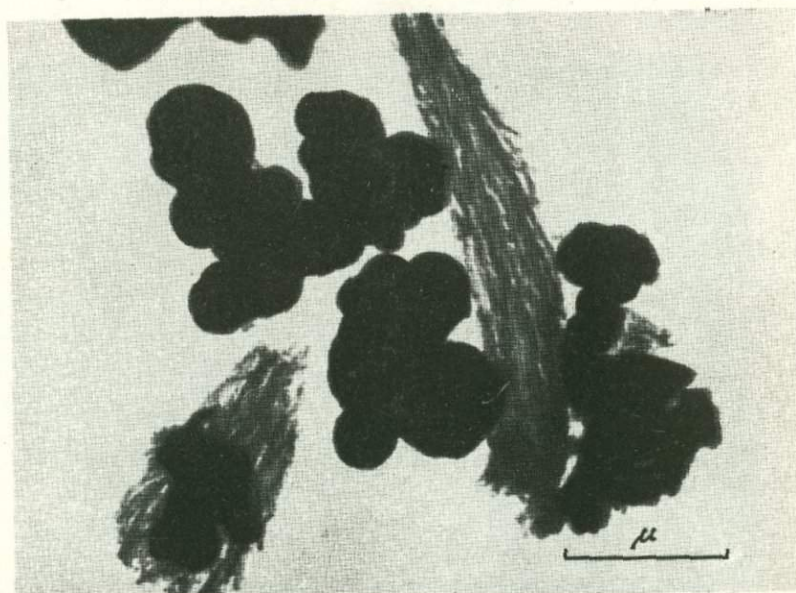


Фиг. 38. а - поверхность излома плоской железо-марганцевой конкреции со дна Балтийского моря, светлые концентры -  $\delta'$ -FeOOH; б - частицы  $\delta'$ -FeOOH из этой конкреции

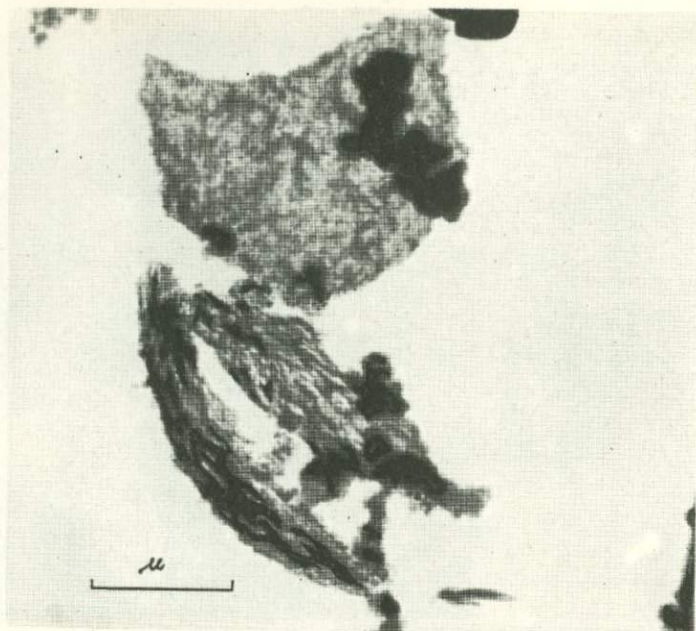




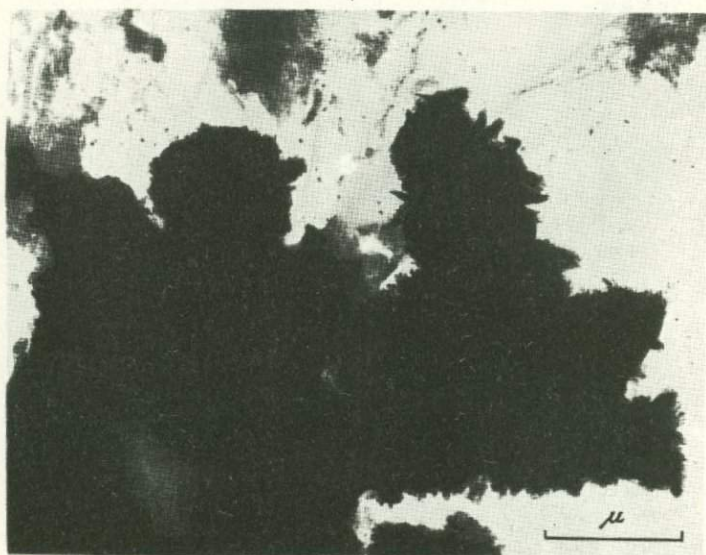
Фиг. 41. Магнетит (изометрические зерна) и гётит, полученные из свежеосажденного  $\text{FeCO}_3$



Фиг. 43. Протоферригидрит-реликты *Gallionella*. Осадок получен в проточной установке Перфильева

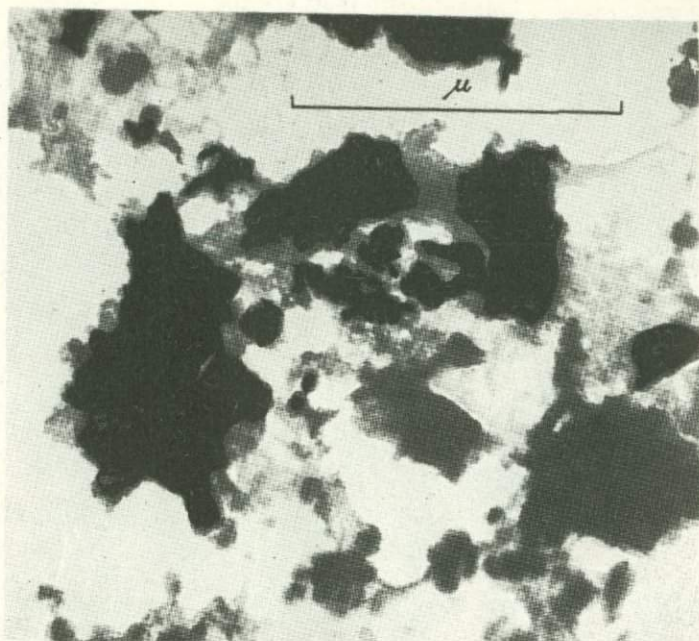


Фиг. 44. Протоферригидрит – реликты *Gallionella* и неправильное выделение гётита (верхняя половина фигуры)  
Осадок получен в проточной установке Перфильева

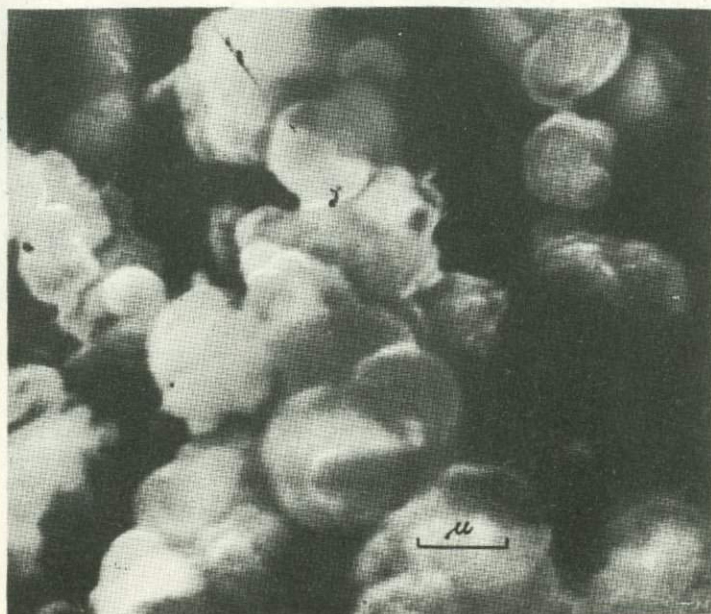


Фиг. 45. Гётит по ферригидриту – реликты *Gallionella*.  
Осадок получен в проточной установке Перфильева; находился в проточной камере установки 2 года (после прекращения развития *Gallionella*)

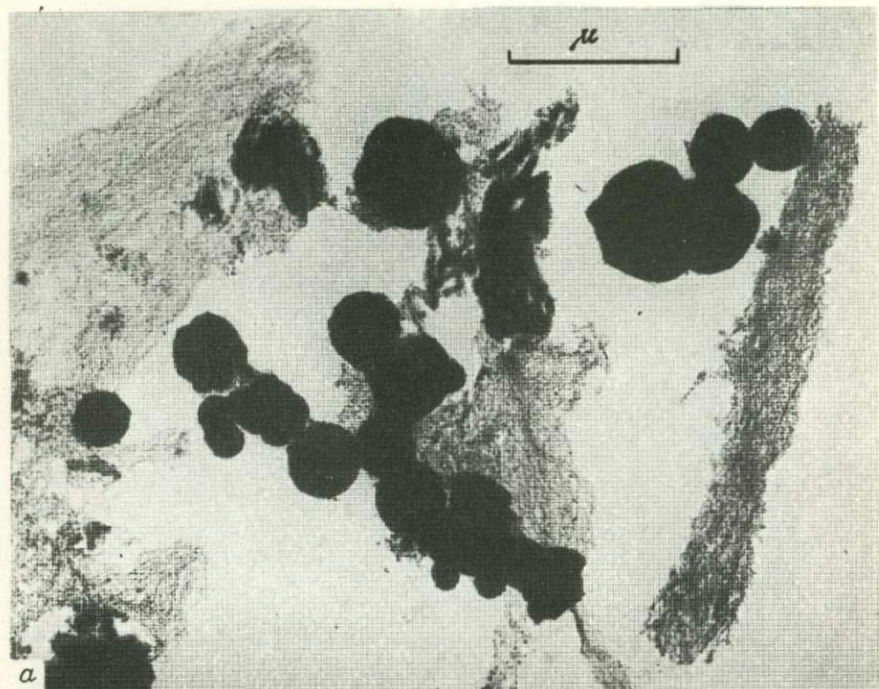




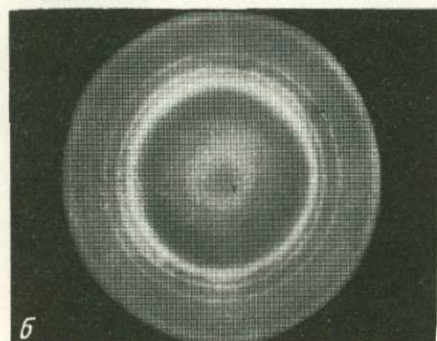
Фиг. 46. Ферригидрит — продукт жизнедеятельности железобактерий *Naumaniella*



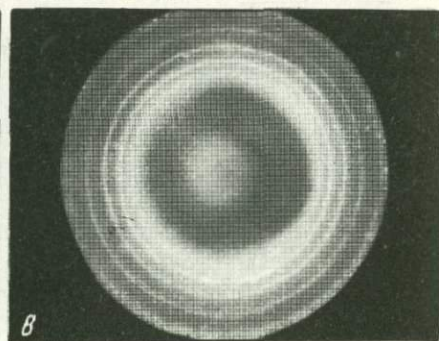
Фиг. 47. Ферригидрит — реликты *Gallionella*. Снято в сканирующем электронном микроскопе. Полуостров



а



б

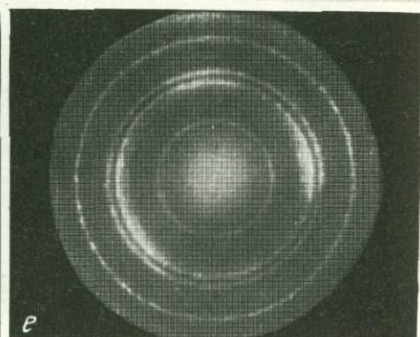
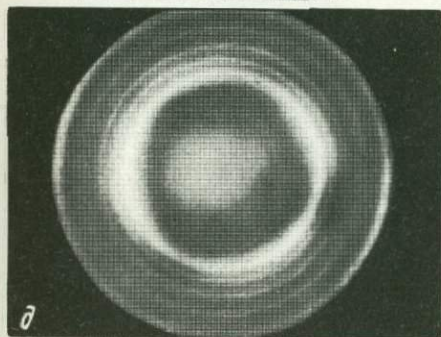
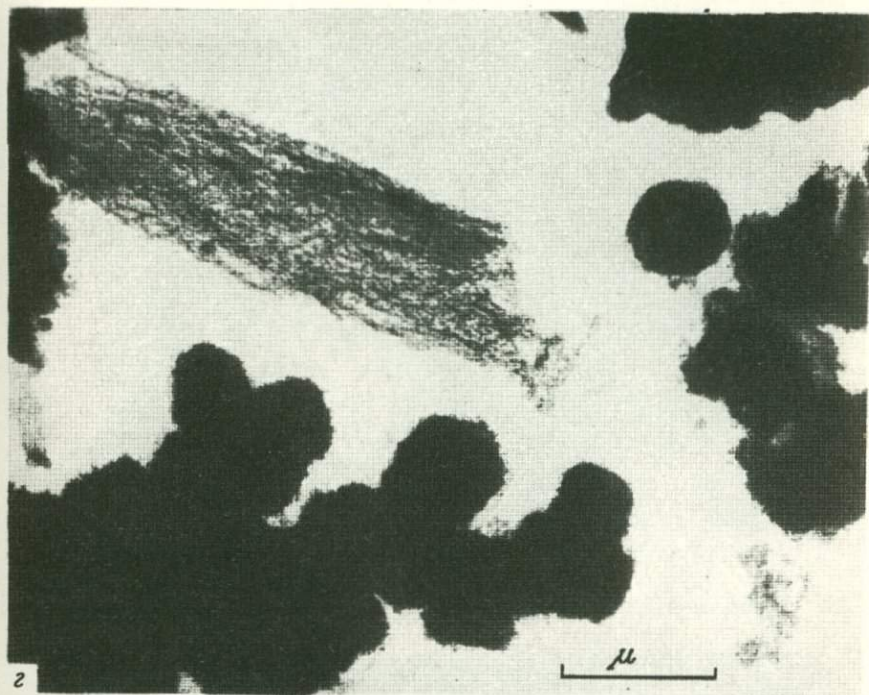


в

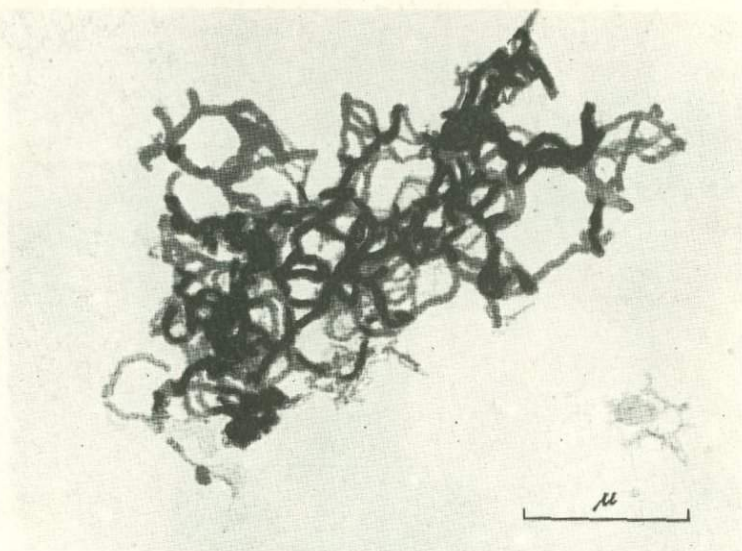
Фиг. 48. Водные окислы железа, слагающие реликты *Gallionella* и электронограммы от них

а, б, в - ферригидрит; г - ферригидрит (сетчатые лентовидные образования, электронограмма "д") и гётит с под-

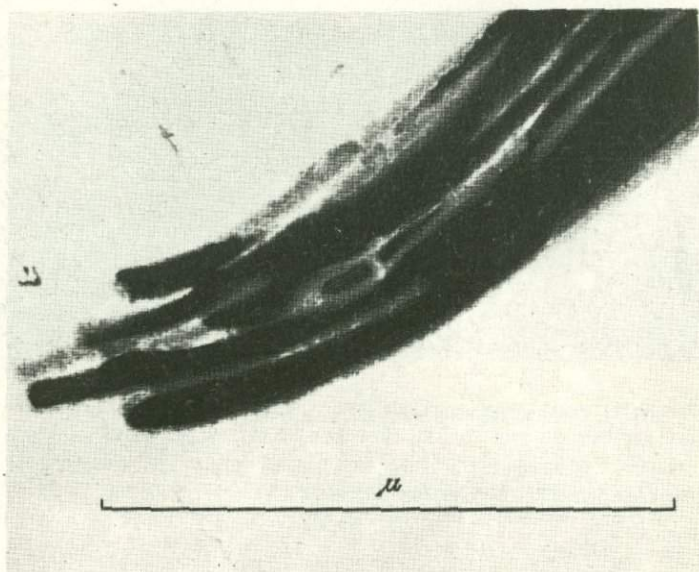




чиненным количеством ферригидрита (дисковидные образования, электронограмма "e"). Дисковидный ферригидрит (электронограмма "б") имеет большую упорядоченность структуры, чем лентовидный (электронограмма "в")



Фиг. 49. Ферригидрит – реликты *Gallionella*. Кашин

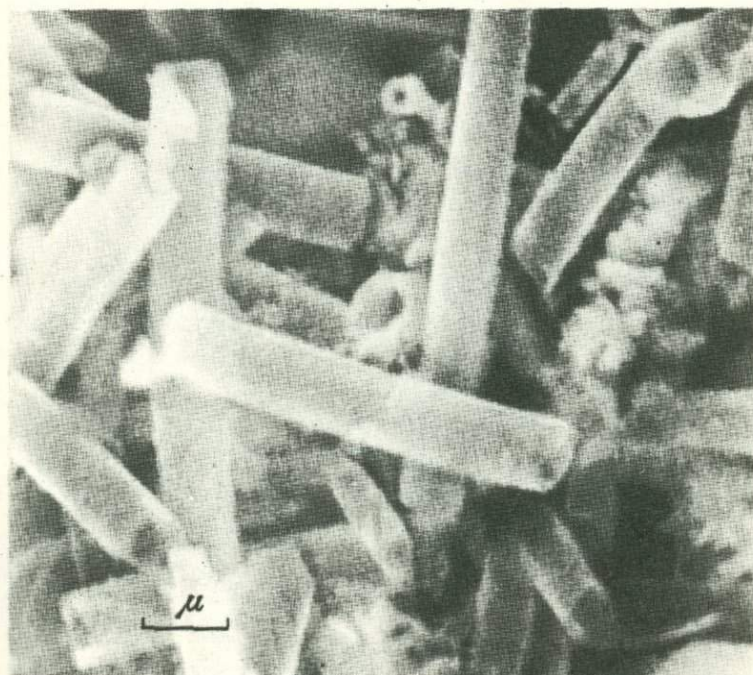


Фиг. 50. Ферригидрит – реликты *Toxothrix trichogenes*. Кашин

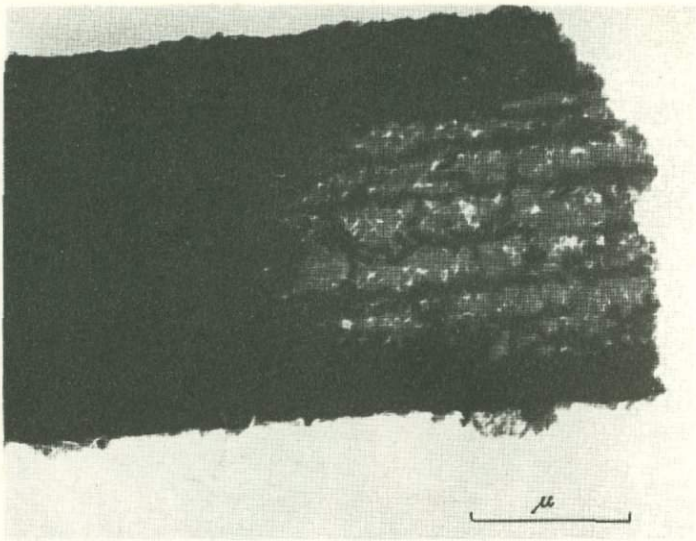




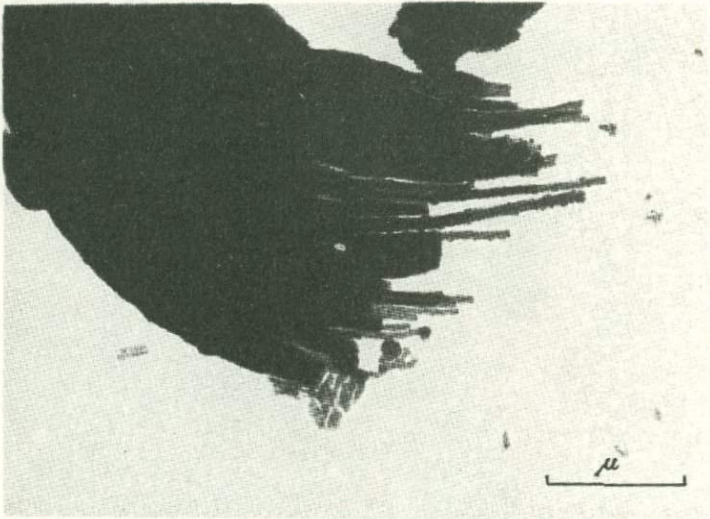
Фиг. 51. Ферригидрит (реликт футляра *Leptothrix*) и более поздний лепидокрокит (волоконца). Чон-Кызылсу



Фиг. 52. Ферригидрит - футляры *Leptothrix*. Снято в сканирующем электронном микроскопе. Крюково

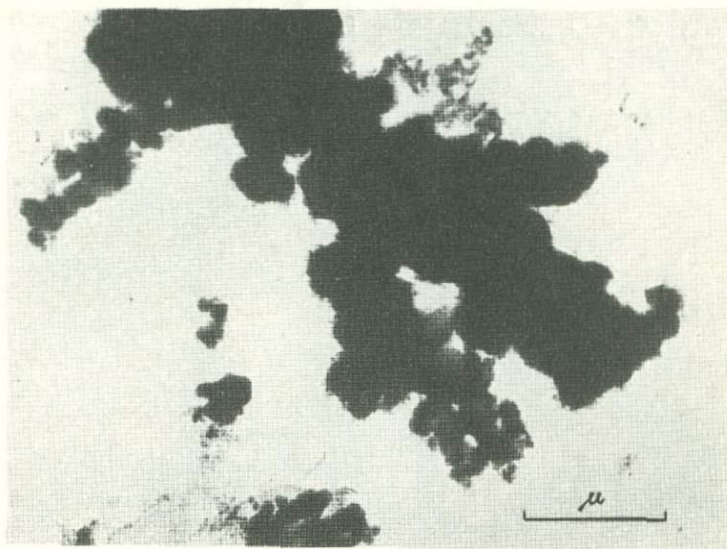


Фиг. 53. Ферригидрит – фрагмент футляра *Leptothrix*.  
Великая Речка

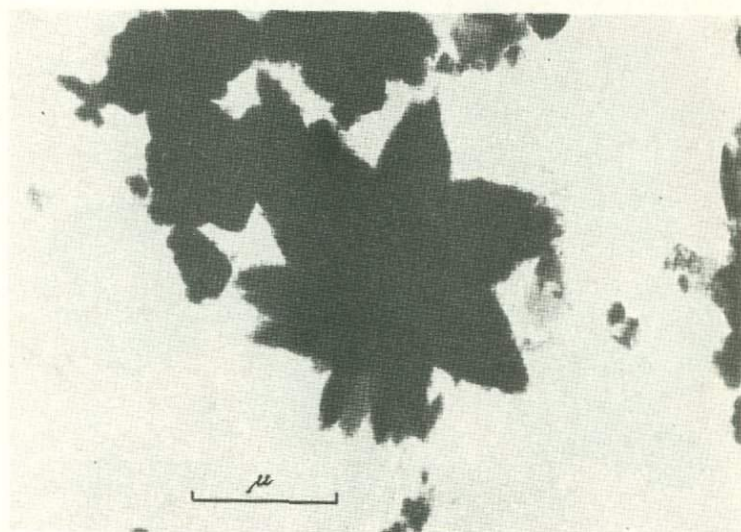


Фиг. 54. Ферригидрит – реликты *Toxothrix trichogenes*.  
Великая Речка

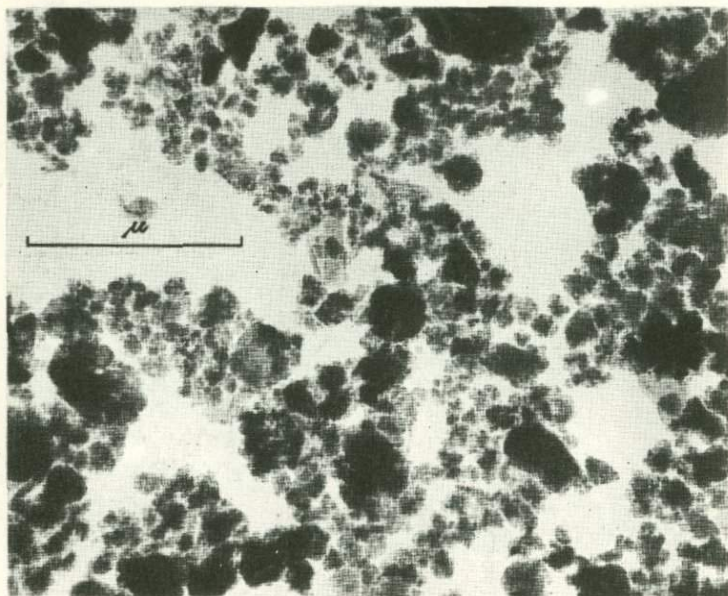




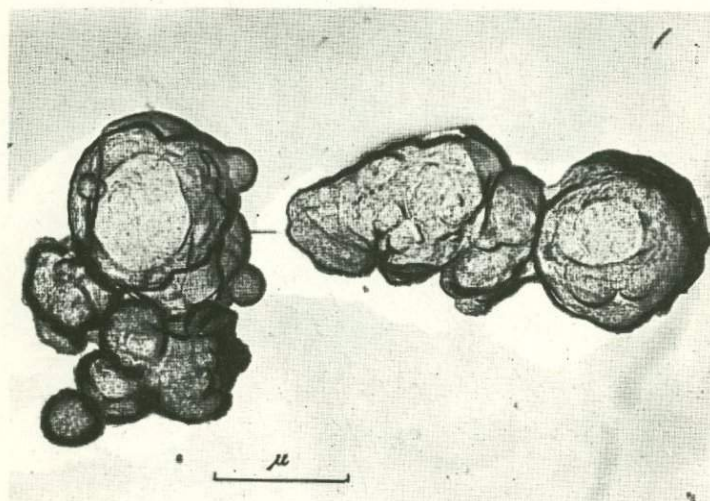
Фиг. 55. Гётит по бактериальному ферригидриту. Хейцквара



Фиг. 56. Гётит - сrostки кристаллов и псевдоморфозы по бактериальному ферригидриту. Хейцквара

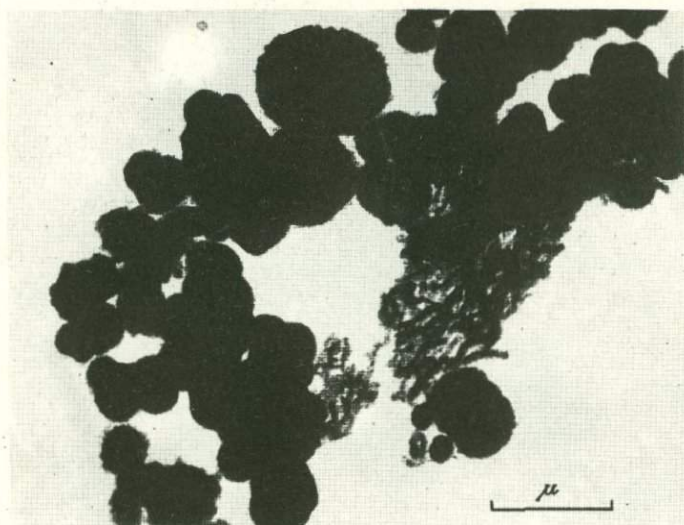


Фиг. 57. Ферригидрит из отложений источника в Западной Африке

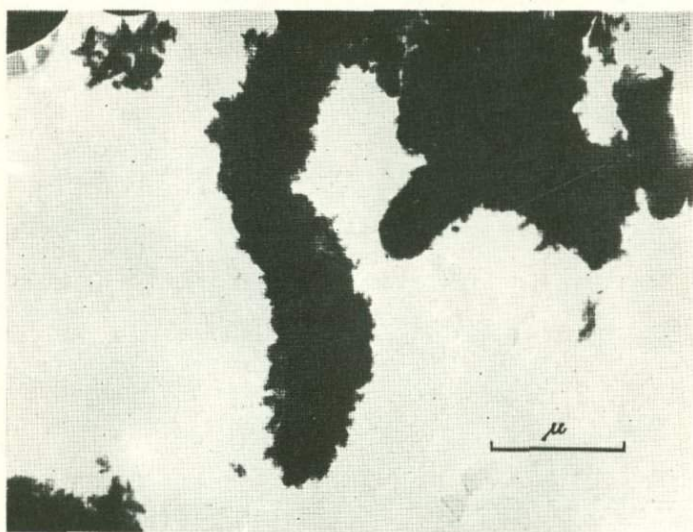


Фиг. 58. Бактериальный ферригидрит из Белоусовского месторождения (угольная реплика)

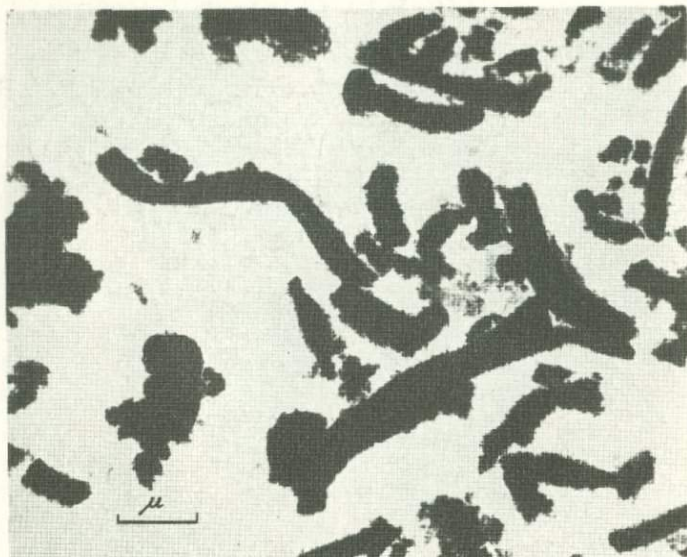




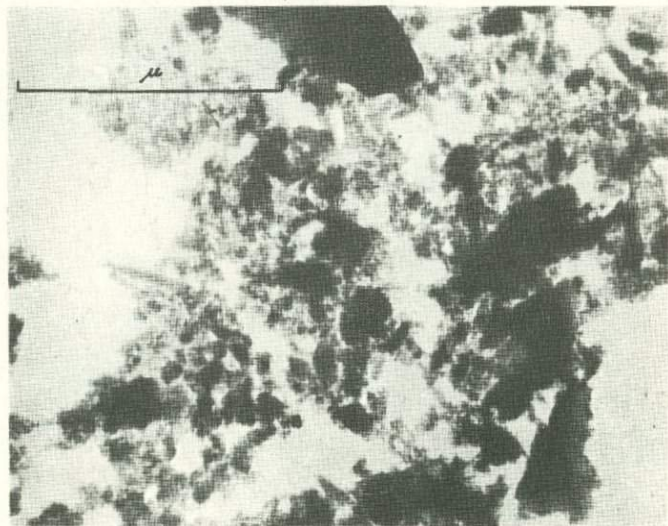
Фиг. 59. Ферригидрит – реликты *Gallionella*. Караоба



Фиг. 60. Гётит по бактериальному ферригидриту. Место-  
рождение Савинское № 5

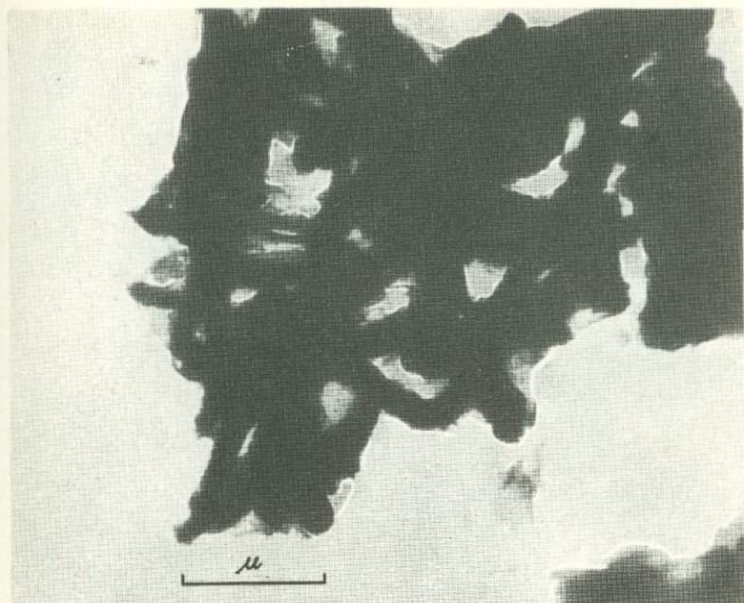


Фиг. 61. Реликты *Gallionella*, сложенные гётитом и ферригидритом. Месторождение Савинское № 5

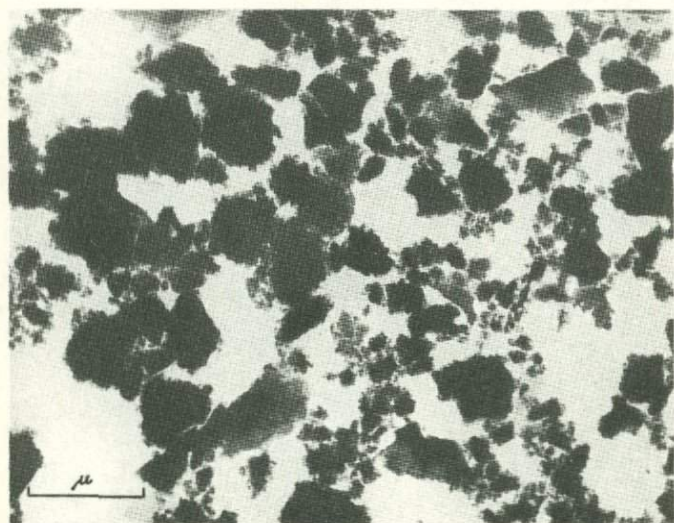


Фиг. 62. Ферригидрит из отложений на стенках пещеры в известняках. Хайдаркан

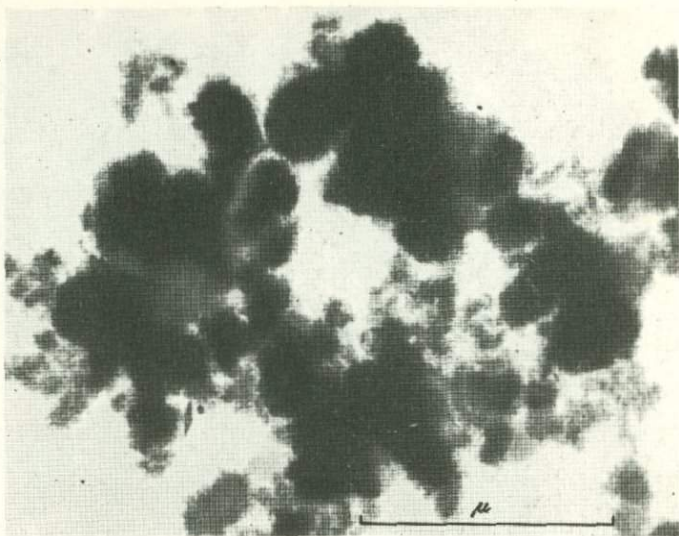




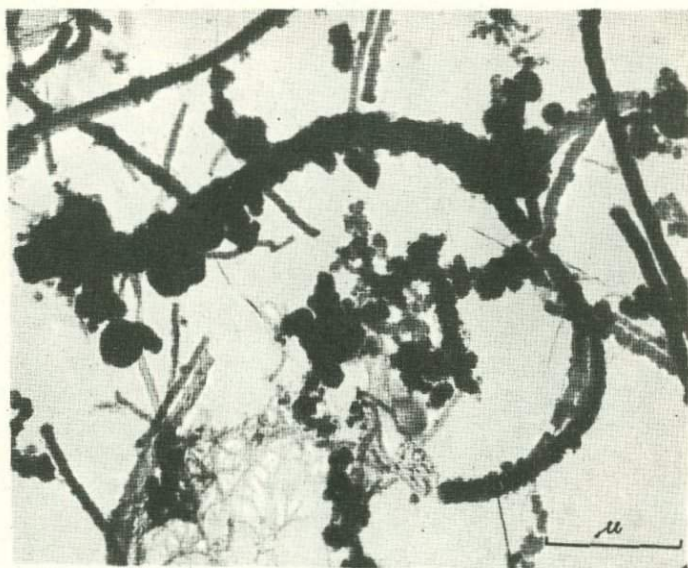
Фиг. 63. Ферригидрит из впадины Дискавери в Красном море



Фиг. 64. Ферригидрит из осадка. Челекен, скв. Э-87

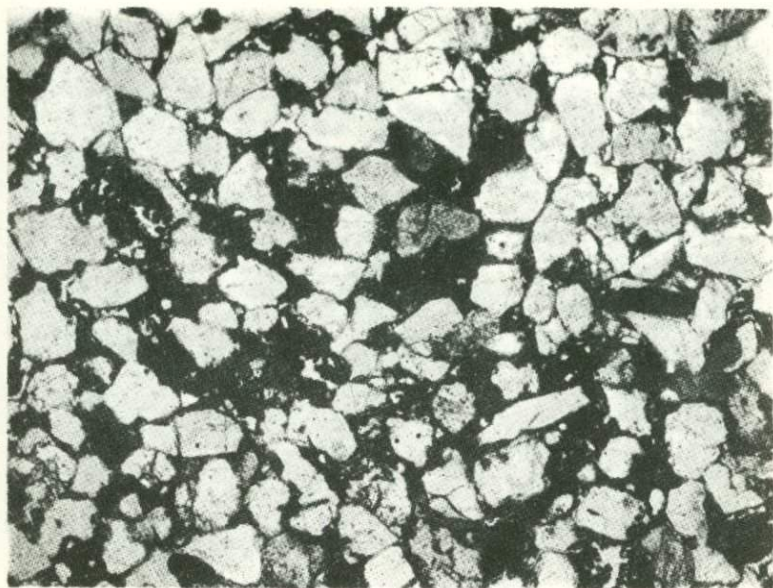


Фиг. 65. Ферригидрит из осадка. Челекен, скв. Г-37

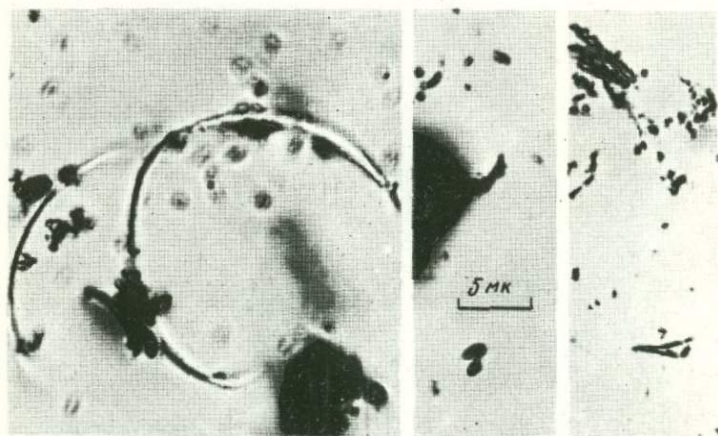


Фиг. 66. Протоферригидрит - реликты *Gallionella*. Эльгеа



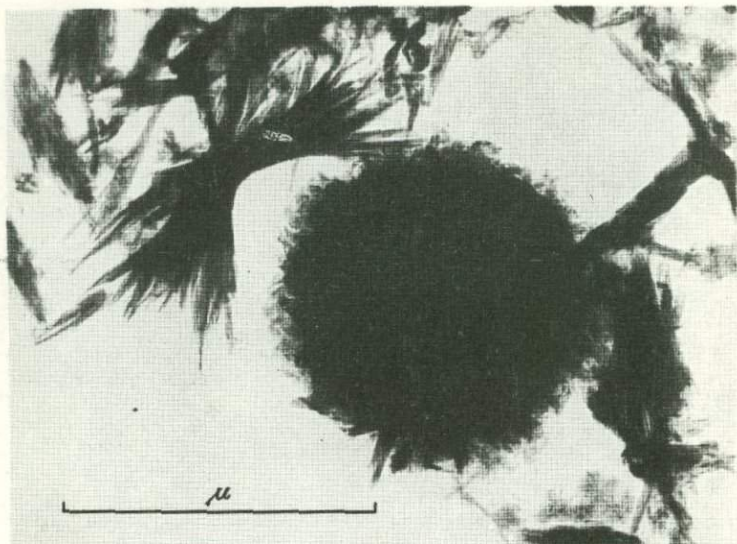


Фиг. 67. Микрофотография: песчаник из обнажения "Красные камни" в Кисловодске. Зерна кварца и полевых шпатов сцементированы глинистым веществом с гематитом. Снято при одном никеле. Увел. 46



Фиг. 68. Фрагменты железобактерий, сложенные гематитом. Вид в световом микроскопе. Моа, Куба

а



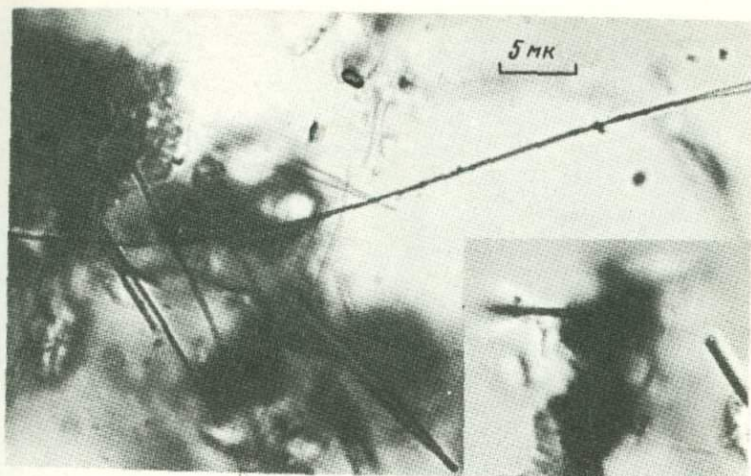
б



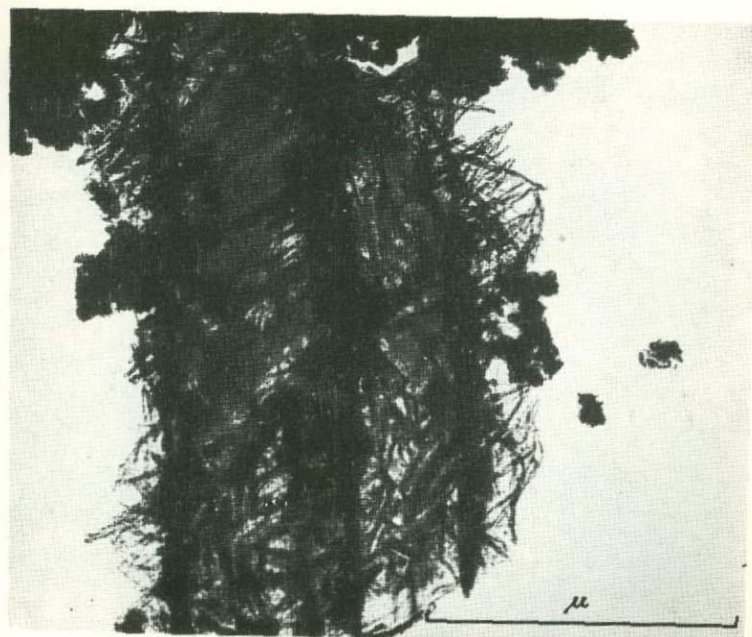
Фиг. 69. Гематит (дисковидные выделения) и гетит (удлиненные кристаллиты и их сростки) из латеритной коры выветривания

а - Моа, Куба; б - Кимперсай, Южный Урал



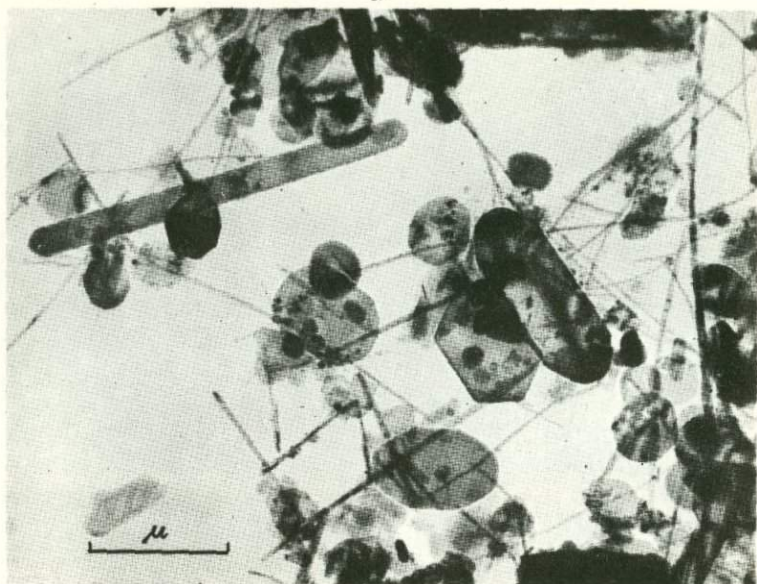


Фиг. 70. Гематит – реликты железобактерий и образования, возникшие вследствие перекристаллизации их вещества. Вид в световом микроскопе. Соликамск

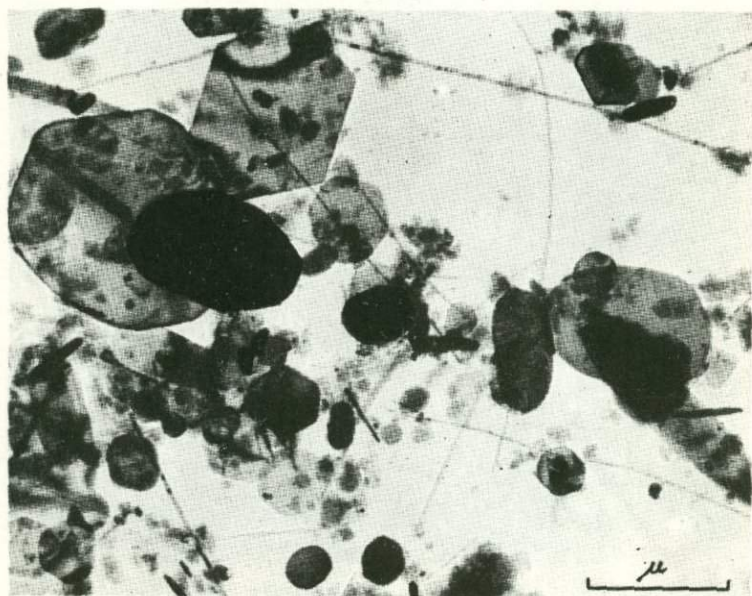


Фиг. 72. Гематит по кальциту; получен при действии на кальцит концентрированного раствора ферросульфата

а



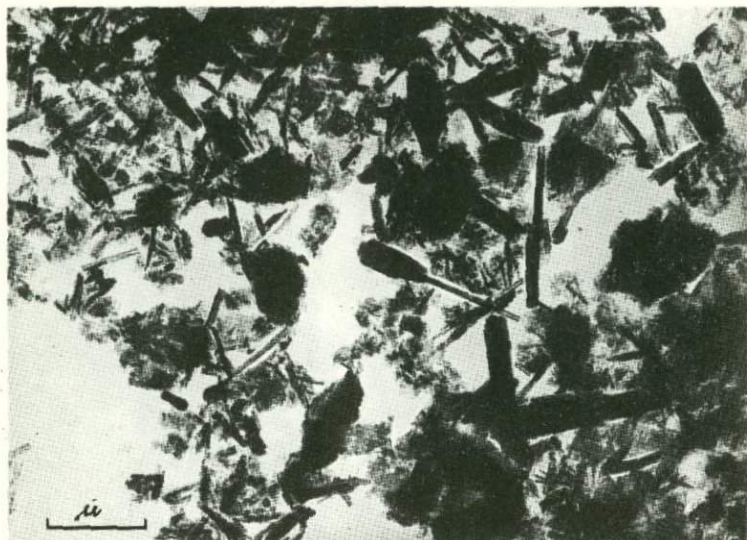
б



Фиг. 71. Гематит – бактериальные образования и продукты их перекристаллизации их вещества. Вид в электронном микроскопе  
а – Соликамск; б – Солигорск



*a*



*б*

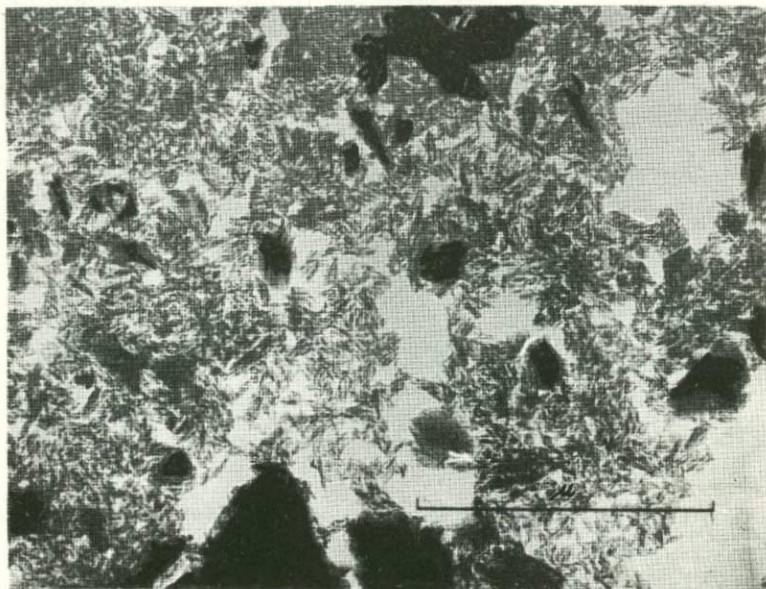


Фиг. 73. Железные охры, состоящие:

а - из гематита и галлуазита; б - из гётита и галлуазита. Акчатау

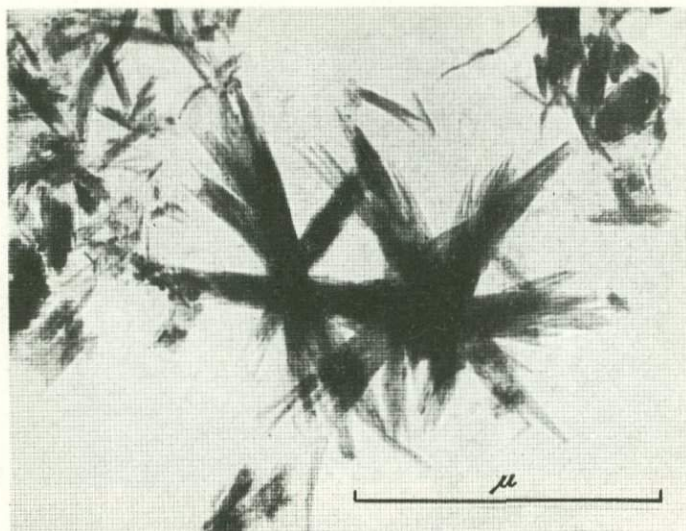


Фиг. 74. Сrostки кристаллитов гетита из железной охры. Акчатау  
 Фиг. 76. Латеритная кора выветривания на серпентинитах. Верхняя  
 зона (темная) — зона гематита, нижняя (более светлая) — зона гетита;  
 в основании разреза — сильно трещиноватый измененный серпентинит.  
 Орьенте, Куба

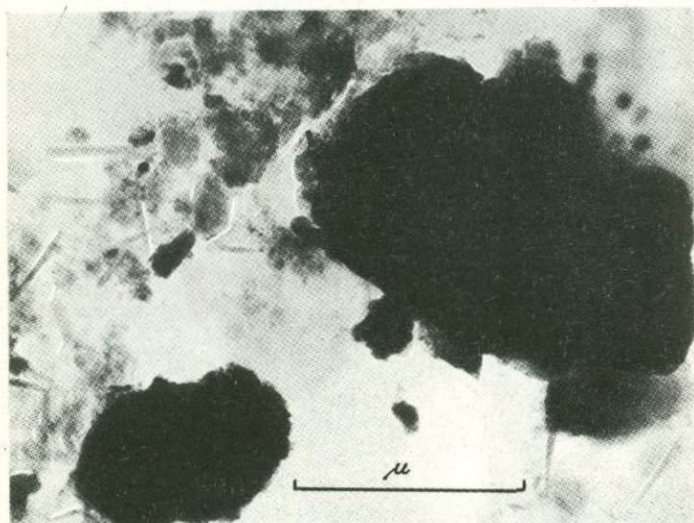


Фиг. 75. Гетит, выделившийся из кислых растворов в горной выработке серноколчеданного месторождения Моно на Кубе





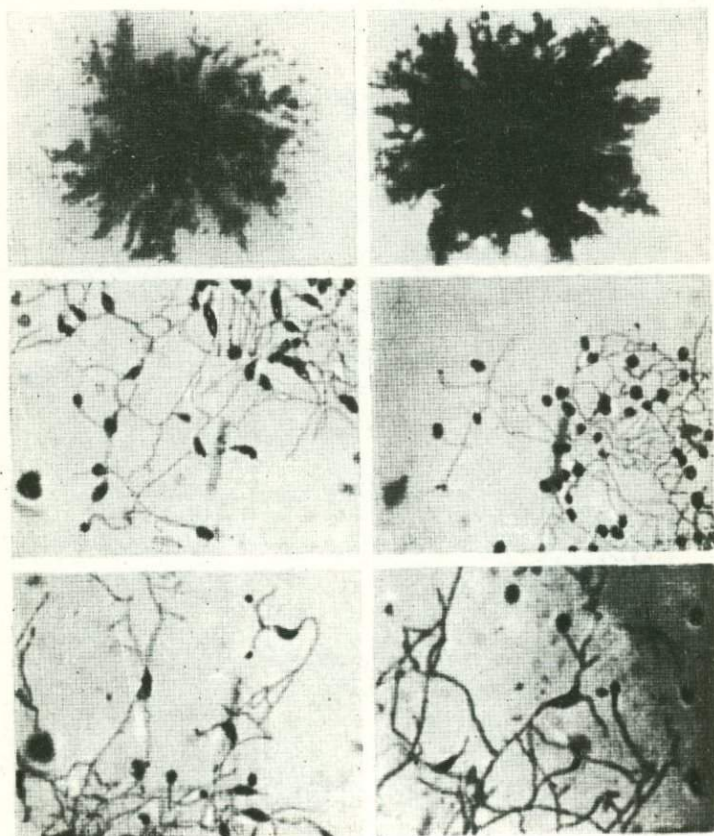
Фиг. 77. Гётит из нижней зоны латеритной коры выветривания на серпентинитах. Орьенте, Куба



Фиг. 78. Гематит - выделения в terra rossa. Рио-Анчо, Испания



Фиг. 79. *Teга rossa* (темные) под плотными известняками плейстоцена (верхняя часть обнажения). Гавана, Куба



Фиг. 80. Реликты *Pedomicrobium ferrugineum* с выделениями окислов железа



- Алекин О.А. Гидрохимия рек СССР. — Труды Гос. гидрол. ин-та, в. 15 (69), 1949<sub>1</sub>.
- Алекин О.А. Гидрохимия рек СССР, ч. 3. Л., Гидрометиздат, 1949<sub>2</sub>.
- Анатольева А.И. Древняя красноцветная терригенно-гематитовая формация на юго-западе Сибирской платформы. — Бюлл. Моск. об-ва испыт. прир., т. 43, в. 5, 1968.
- Анатольева А.И. Основные черты красноцветной седиментации в домезозойское время. — Сб. "Проблемы общ. и регион. геологии", Новосибирск, 1971.
- Анатольева А.И., Кочеткова К.В. О гематитовых прослоях в красноцветных отложениях позднего докембрия на юго-западе Сибирской платформы. — Сб. "Литоология и геология верхнего докембрия". Новосибирск, 1970.
- Антипов-Каратаев И.Н., Прасолов Л.И. Почвы Крымского государственного лесного заповедника и прилегающих местностей. — Труды Почв. ин-та АН СССР, т. 7, 1932.
- Аристовская Т.В. Аккумуляция железа при разложении органоминеральных комплексов гумусовых веществ микроорганизмами. — Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 4.
- Батурин Г.Н., Коченов А.В., Тримонис Э.С. О составе и происхождении железорудных осадков и горячих рассолов в Красном море. — Океанология, 1969, т. 9, № 3.
- Белевцев Я.Н., Горошников Б.И. О рациональности терминов "железистый роговик", "джеспилит" и "железистый кварцит". — Сб. "Проблемы образов. железист. пород докембрия". Киев, "Наукова думка", 1969.
- Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
- Берг Л.Г., Николаев А.В., Роде Е.Я. Термография. Изд-во АН СССР, 1944.
- Берг Л.Г., Прибылов К.П., Егунов В.П., Абдурахманов Р.А. О термической дегидратации окислов железа. — Журн. неорг. хим., 1969, т. 14, в. 9.
- Блондель Ф. Железорудные месторождения Французской Западной Африки. Сб. "Железорудные месторождения мира", т. 1. М., ИЛ, 1955.
- Богданович К.И. Рудные месторождения. т. 2. СПб., 1913.
- Бродинская Е.М. К минералогии бокситов Татарского месторождения. — Труды Вост.-Сиб. фил. АН СССР, в. 12, 1958.
- Бронева В.А., Иванов В.А., Ким Ю.И., Куликова Г.В., Михайлов Б.М., Покровский В.В., Сафонов О.Ф., Селиверстов Ю.П. Некоторые вопросы формирования и развития латеритных покровов на Либерийском щите (Западная Африка). — Сов. геол., 1970, № 9.

- Бугельский Ю.Ю. Гипергенная миграция рудных компонентов в различных климатических зонах. — Сб. "Кора выветривания", в. 4. 1962.
- Бутузова Г.Ю. Современные осадки в кальдере о-ва Санторин и влияние вулканизма на их образование. — Сб. "Геохимия осадочных пород и руд". "Наука", 1968.
- Бутузова Г.Ю. Современный вулканогенно-осадочный железорудный процесс в кальдере вулкана Санторин (Эгейское море) и его влияние на геохимию осадков. "Наука", 1969.
- Быкова Е.Л., Никитина И.Б. Взаимосвязь железа с органическим веществом в природных водах Южной Якутии. — Геохимия, 1966, № 10.
- Бэйтс Г.Ф. Образование галлуазита и гиббсита на Гавайских островах. — Сб. "Вопросы геологии и минералогии бокситов", "Мир", 1964.
- Васильева В.Н. Железистые воды курорта "Озеро Медвежье". — Сб. "Вопросы изучения курортных ресурсов СССР". Медгиз, 1955.
- Вахромеев С.А. О новых минералах в рудах колчеданных месторождений Урала. — Записки Мин. общ-ва, ч. 71, № 3-4, 1942.
- Верзилин Н.И. О новой гипотезе образования красноцветных отложений, предложенной А.В. Сочавой. Литол. и пол. ископ. 1970, № 3.
- Винниченко Н.Т. О супергенном магнетите. — Бюлл. АН Узб. ССР, 1947, № 1.
- Волкова О.Ю. Железобактерии минеральных источников района Кавказских минеральных вод и их участие в образовании железистых осадков. — Микробиология, 1939, т. 8, № 7.
- Володин А.Г. Геологическая деятельность микроорганизмов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1947, № 3.
- Вторушин А.В., Журавлева Н.А. Никелистые магнетиты и маггемит в коре выветривания гипербазитов Северного Урала. — Сб. "Минералы изверж. и метаморф. горных пород Урала". Свердловск, 1970.
- Гао Чжэнь-си, Сюн Юнь-сянь, Гао Пин. Предварительные данные о стратиграфии синийских отложений Северного Китая. — Сб. "Древнейшие породы Китая". ИЛ, 1962.
- Габинет М.П. Вторичные минералы в менилитовых сланцах Восточных Карпат. — Мин. сб. Львовск. геол. общ-ва, № 11, 1967.
- Гидрогеология СССР, т. 34. Карагандинская область. "Недра", 1970.
- Гинзбург И.И., Наджакова Г.Е., Никитина А.П. Современное и древнее латеритное выветривание базальтов Бразилии и Русской платформы. — Кора выветривания, в. 4, 1962.
- Глаголева М.А. Формы миграции элементов в речных водах. — Докл. АН СССР, 1958, т. 121, № 6.
- Гладковский А.К., Шарова А.К. Магнетит и маггемит в меловых осадочных бокситах западносибирских месторождений. — Сб. "Вопросы геол. Азии", т. 2. Изд-во АН СССР, 1955.
- Гребнев С.К. Микроскопические и минералогические исследования ферромагнитных минералов, представленных окислами железа. — Сб. "Конституция и свойства минералов". Киев, Изд-во АН УССР, 1969.
- Данхам К. Сведения о месторождении Фенес. — Сб. "Железорудные месторождения мира". ИЛ, 1955.
- Деметьев К.И. Железобактерии Старо-русских минеральных вод. — Микробиология, 1958, т. 27, вып. 1.
- Дюшофур Ф. Основы почвоведения. "Прогресс", 1970.
- Жюстон Ф. Определение минерального состава железных руд Алжира посредством дифференциального гермического анализа. — Сб. "Железорудные месторождения мира", т. 1. ИЛ, 1955.



- Заварзин Г.А. Железобактерии на вулканах острова Кунашир. — Сб. "Биология автотрофных микроорганизмов". Изд. МГУ, 1966.
- Зеленов К.К. Перемещение и накопление железа и алюминия в вулкано-генных областях Тихого океана. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1960, № 8.
- Землячский П. Железные руды центральной части Европейской России. — Труды С.-Пб. об-ва естествоиспыт., т. 20, 1889.
- Иванов А.П. Минералы острова Челекена. — Изв. АН СССР, 1909.
- Иванова Е.Н., Лобова Е.В., Розанов А.Н. Обзор работ по генезису почв Труды 6-го Междунар. конгр. почвоведов, т. 5. — Почвоведение 1958, № 5.
- Калганов М.И. Вторичные (инфильтрационные) минералы в остаточных железных рудах Курской магнитной аномалии. — Изв. вузов, геол. и разв., 1966, № 10.
- Калугин А.С. Вулканокластика в железных рудах типа железистых кварцитов в девонских отложениях Алтая. — Сб. "Классификация и номенклатура вулкано-генно-осадочных пород". Тбилиси, 1970.
- Каминская Е.И. О магнетитовых конкрециях в рудах горы Магнитной. — Записки Всес. минерал. общ-ва, ч. 80, № 1, 1951.
- Карпачевский Л.П., Бабанин В.Ф. О формах Fe-соединений в почвах. — Труды X Конгресса почвоведов, т. 7; "Наука", 1974.
- Касьянов О.М., Рудниченко В.Е., Соболев С.И., Карпова О.В., Рыбак Р.С. Маггемит в окисленных никелевых рудах. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 11.
- Каурковский В.И. Термографические данные о генетической связи "красковых" руд с сидеритами в Криворожском бассейне. — Научн. докл. высшей школы, геол., геогр. науки, 1959, № 2.
- Каурковский В.И. Влияние микроструктуры сидеритов на природу продуктов их окисления. — Сб. "Конституция и свойства минералов", в. 3. Изд-во АН УССР, Киев, 1969.
- Козлов И.Т., Левшов П.П. Амакинит — новый минерал из группы брусита-пирохроита. — Записки Всес. мин. общ., ч. 61, в. 1. 1962.
- Корренс К.В. Железорудные месторождения Германии. — Сб. "Железорудные месторожд. мира". ИЛ, 1955.
- Корренс К.В. Опыты по разложению силикатов и некоторые вопросы химического выветривания. Сб. "Вопросы геологии и минералогии бокситов". М., "Мир", 1964.
- Кротов Б.П. Сводка данных об условиях залегания, составе, форме и строении рудного тела. — Сб. "Железорудные месторождения алапаевского типа". Изд-во АН СССР, т. 2, 1936.
- Кротов Б.П. О нахождении в халиловских железорудных месторождениях магнетита, образовавшегося из растворов поверхностного происхождения при низкой температуре. — Докл. АН СССР, 1940, т. 26, № 8.
- Кротов Б.П. Условия залегания гипергенных месторождений разных этапов одного периода эпейрогенических колебаний. — Докл. АН СССР, 1949, т. 67, № 6.
- Кузнецов А.Г., Кобилев А.Г. Об опыте изучения вулкано-генных пород Северной Осетии. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1969, № 9.
- Купффер А.Э. Минералогическая коллекция Горного Института, СПб., 1911.
- Курнаков Н.С., Роде Е.Я. О химической природе естественных гидратов окиси железа. — Изв. Ин-та физ.хим. анализа, т. 3, в. 1. 1926.
- Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А., Барышников Э.А., Малыгина О.П. Минералогия Закарпатья. Изд. Львов. унив., 1963.

- Лебедев Л.М., Бугельский Ю.Ю. О металлоносности высокоминерализованных термальных вод Челекена. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 3.
- Левашкевич Г.А. Взаимодействие гумусовых кислот с ионными формами железа и алюминия. — Сб. "Кора выветривания". "Наука" 1968.
- Литвиненко А.У., Дроздов Г.М. О гипергенном магнетите из коры выветривания ультраосновных пород Среднего Приднепровья. — Докл. АН СССР, 1962, т. 146, № 2.
- Лисицин А.П., Беляев Ю.И., Богданов Ю.А., Богоявленский А.Н. Закономерности распределения и форма кремния, взвешенного в водах Мирового океана. — Сб. "Геохимия кремнезема", "Наука", 1966.
- Лисицина Н.А. Геохимия коры выветривания основных пород. — Сб. "Геохимия осадочных пород и руд". "Наука", 1968.
- Лукашев К.И., Ковалев В.А. Некоторые особенности минералогическо-геохимической системы железа в современных торфяниках. — Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 6.
- Лукашев В.К. Геохимия четвертичного литогенеза. Минск, "Наука и техника", 1970.
- Ляликова Н.Н. Роль микроорганизмов в образовании и разрушении сульфидов в рудных месторождениях. — Геол. рудн. месторожд. 1970, № 1.
- Маврицкий Б.Ф. Термальные воды складчатых и платформенных областей. "Наука", 1971.
- Макаренко Ф.А. О гидрохимическом районировании грунтовых вод по химическому составу малых рек. — Докл. АН СССР, 1960, т. 74, № 3.
- Максимов О.Б., Пришипо Р.С., Швец Т.В. Геохимическая роль продуктов окислительного распада гуминовых кислот. — Геохимия, 1972, № 2.
- Максимович Г.А. Химическая география вод суши. Географиз, 1955.
- Михайлов Б.М. Бокситоносные формации молодых платформ. Л., 1971. Автореф. докт. дисс.
- Никитин К.К., Витовская И.В., Бугельский Ю.Ю. Геолого-геохимические закономерности формирования особенностей минерального состава никеленосных кор выветривания. — Сб. "Проблемы геологии минеральных месторождений, петрол., минерал." "Наука", 1969.
- Никитина А.П. Древняя кора выветривания кристаллического фундамента Воронежской антеклизы и ее бокситоносность. "Наука", 1968.
- Никитина А.П. Бокситы Курской магнитной аномалии. — Сб. "Платформенные бокситы СССР". "Наука", 1971.
- Никитин К.К., Гладковский А.А. Никеленосные коры выветривания. "Недра", 1970.
- Овчинников Л.Н. О магнетите. — Труды Горно-геол. ин-та УФАИ, 1953, в. 20, Минерал. сб. № 2.
- ди Оливейра А.И. Бразилия. — Сб. "Очерки по геологии Южной Америки". ИЛ, 1959.
- Павлов А.Л. Низкотемпературный гидротермальный синтез гематита и магнетита. — Геология и геофизика, 1964, № 11.
- Павлов Н.В. Магномангнетитовые месторождения района Тунгусской синеклизы Сибирской платформы. — Труды ИГЕМ, в. 52, 1961.
- Перфильев Б.В., Габе Д.Р. Изучение методом микробного пейзажа бактерий, накапливающих марганец и железо в донных отложениях. — Сб. "Роль микроорганизмов в образовании железо-марганцевых озерных руд". Изд-во АН СССР, М.-Л., 1964.
- Пискорский П.И., Курганьков В.П. Генезис железных руд девонских отложений Южно-Минусинской впадины. Сб. "Материалы геологии полезных ископ. Красноярского края", в. 7, 1970.



- Подситник А.А. Гетит-гидрогетиты алапаевского типа месторождений. - Сб. "Железорудные месторожд. алапаевского типа", т. 2. Изд-во АН СССР, 1936.
- Покровская И.В. Маггемит. Минералогия полиметалл. местор. Рудного Алтая, кн. 2, Алма-Ата, 1957.
- Пономарева В.В. Теория подзолообразовательного процесса. Автореф. докт. дисс. Л., изд. ЛГУ, 1963.
- Пономарева В.В., Николаева Т.А. Некоторые особенности взаимодействия гетерогенной системы гумусовых веществ с  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ . - Сб. "Генезис и география почв зарубежных стран по исслед. сов. геологов". "Наука", 1964.
- Предовский А.А., Ахмедов А.М., Кацеблин П.Л., Воинов А.С. Гематитовые кварциты второй осадочной толщи Печенгского комплекса и некоторые особенности среднепротерозойской седиментации. - Сб. "Железисто-кремнистые формации Кольского полуострова". Л., "Наука", 1970.
- Преображенская М.Р. Железобактерии Полустровского ключа и некоторых других железистых водоемов. Архив биол. наук, т. 30, в. 3, 1930.
- Преображенская М.Р. Железобактерии источника Липецкого курорта. Архив биол. наук, т. 32, в. 4, 1932.
- Пустовалов Л.В. Генезис липецких и тульских железных руд. - Труды Всес. геол.-разв. объед., в. 285, 1938.
- Пушкина З.В. Железо, марганец, кремний, фосфор, бор, алюминий в морской воде района вулкана Санторин. - Литол. и полезн. ископ., 1967, № 2.
- Разумова В.Н. Природа красных и зеленых окрасок пород красноцветных формаций мезокайнозоя Центрального и Южного Казахстана. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1960, № 5.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Рахманов В.П. О гипергенном магнетите в коре выветривания железистых кварцитов Курской магнитной аномалии (КМА). - Докл. АН СССР, 1958, № 6.
- Розанов А.К. Сероземы Средней Азии. М., Изд. АН СССР, 1951.
- Розыбакиева Н.А. Лепидокрокит. Минералы полимет. местор. Рудн. Алтая. Алма-Ата, 1957.
- Романов Л.Г., Кучанская О.Ф., Гудкова Л.П. Физико-химическая характеристика некоторых образцов боксита и красного шламма. Труды Института металл. и обогащ. АН Каз. ССР, т. 128, 1969.
- Русский В.М. О распределении магнетита в коре выветривания гипербазитов Северного Урала. - Труды Свердловск. горн. ин-та, в. 57, 1969.
- Рутье Р. Месторождения железных руд Новой Каледонии. - Сб. "Железорудные месторождения мира", т. 1. ИЛ, 1955.
- Рыловникова В.П. Сидериты месторождений алапаевского типа. - Сб. "Железорудные месторождения алапаевского типа". Изд-во АН СССР, в. 2, 1936.
- Самойлов Я.В. Турьит и сопровождающие его минералы из Успенского рудника на Урале. - Бюлл. Моск. общ-ва испыт. прир., т. 13, 1900.
- Самойлов Я.В. К минералогии Бакальского рудного месторождения на Южном Урале. - Записки Мин. об-ва, ч. 39, 1902.
- Сантос-Иниго Л. Геология железорудных месторождений Филиппин. - Сб. "Геология железорудных месторождений мира", т.1. ИЛ, 1955.
- Сапрыкина Н.В. О миграции алюминия в коре выветривания субтропиков. - Мин. сырье, 1963, в. 7.

- Седых М.А. О содержании железа в подземных водах Центрально-черноземной полосы. Сб. "Охрана природы Центр.-черноз. полосы". Воронеж, в. 6. 1968.
- Сидоренко А.В. Основные черты минералообразования в пустыне. - Сб. "Вопросы минералогии осадочн. образцов". Изд Львовск. унив., кн. 3-4, 1956.
- Синицын В.М. Введение в палеоклиматологию. Л., "Недра", 1967.
- Сочава А.В. Красноцветы мела Средней Азии. Л., "Наука", 1968.
- Страхов Н.М. Железородные фаши и их аналоги в истории Земли. - Труды Ин-та геол. наук АН СССР, в. 73, 1947.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза, т. 2. М., Изд. АН СССР, 1960.
- Страхов Н.М. О некоторых вопросах геохимии кремнезема. - Сб. "Геохимия кремнезема", "Наука", 1966.
- Стулов Н.Н. Обзор неопубликованных работ В.И. Михеева. - Записки Всесоюз. мин. об-ва, т. 38, в. 2, 1961.
- Сургунов Н.И. Анализ минерала из группы болосов из Верхне-Буланского рудника на Урале. - Бюлл. Моск. об-ва испыт. прир., № 1-2, 1902.
- Талдыкин С.И. О гипергенном магнетите на Малкинском железо-хромоникелевом месторождении. - Сов. геол., 1947, № 25.
- Телесницкий А.Ф., Тимашев В.В., Волков А.В. Исследование состава осадков водопроводных станций с целью использования их для производства строительных материалов. - Труды Моск. хим. технол. ин-та им. Менделеева, в. 59, 1969.
- Точилин М.С. О первичном эффузивно-осадочном происхождении железистых кварцитов (джеспилитов). - Сб. "Железисто-кремнистые формации Кольского полуострова". Л., "Наука", 1970.
- Уолф К.Х., Истон А.Дж., Уорн С. Методы исследования карбонатных скелетов, минералов и горных пород. - Сб. "Карбонатные породы". "Мир", 1971.
- Федорченко В.С. К вопросу о генезисе "красковых" руд Криворожского бассейна. - Минерал. сб. Львовск. геол. обш-ва, № 9, 1955.
- Финько В.И., Корин И.З., Формель-Кортин Ф. О возрасте древней коры выветривания и латеритов Кубы. - Сб. "Геология и полезн. ископ. Кубы", "Наука", 1967.
- Формозова Л.Н. Железные руды Северного Приаралья. - Труды ИГЕМ АН СССР, в. 20, 1959.
- Формозова Л.Н. Условия образования оолитовых железных руд в нижнем палеозое и докембри. - Труды ИГЕМ АН СССР, в. 70, 1962.
- Фридланд В.М. Кора выветривания Северного Вьетнама. Сб. "Кора выветривания", в. 6. Изд-во АН СССР, 1963.
- Холодный Н.Г. Железобактерии. Изд-во АН СССР, 1953.
- Цзян Ч. Стратиграфия синийских отложений южной части Северо-Восточного Китая. - Сб. "Древнейшие породы Китая". ИЛ, 1962.
- Черняховский А.Г. Элювий и продукты его переротложения. "Наука", 1966.
- Черняховский А.Г. Четвертичный элювий лесных ландшафтов Кавказа. - Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 1.
- Чухров Ф.В. Рудные месторождения Джеккагано-Улутавского района в Казахстане. Изд-во АН СССР, 1940.
- Чухров Ф.В. К вопросу о гидротетите П.А. Земятченского. - Зап. Минерал. обш-ва, № 1. 1945.
- Чухров Ф.В. Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана. Изд-во АН СССР, 1950.



- Чухров Ф.В., Рудницкая Е.С. О природе керченитов. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1966, № 5.
- Чухров Ф.В., Ермилова Л.П., Виноградов В.И. Об изотопном составе серы как показателе возможности некоторых геохимических процессов в древнем докембрии. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1969, № 9.
- Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Горшков А.И., Ермилова Л.П., Рудницкая Е.С. Фаза Тау-Брэдли - продукт гипергенного изменения руд. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1971, № 1.
- Шадлун Т.Н. Минералы зоны окисления колчеданного месторождения Блява на Южном Урале. - Труды ИГН АН СССР, в. 96, 1948.
- Шварцев С.Л. Химический состав грунтовых вод тропических стран (на примере Гвинеи). - Геохимия, 1972, № 1.
- Шнюков Е.С. Минералогия Попельнастивского зелизорудного рудовища. - Сб. "Питання геології і рехгодонезесу Українського кристаллічного масиву і суміжних територій". Изд-во АН УССР, Киев, 1958.
- Штеренберг Л.Е., Степанова К.А., Уранова О.В. Окисно-карбонатные руды Чиатурского месторождения и возможный путь их образования. - Геол. рудн. месторожд., 1971, № 4.
- Шурыгина Е.А. Исследования старения гелей гидроокисей железа и алюминия термическим методом. - Труды Почв. ин-та АН СССР, т. 53, 1958.
- Здешштейн И.И. О гипергенном никелистом магнетите. - Сб. "Кора выветривания", в. 3, 1960.
- Яганова В.Е. Ново-Петропавловское месторождение. - Сб. "Халиловские месторождения комплекс. жел. руд". Изд-во АН СССР, 1942.
- Яницкий А.Л. Орловское месторождение. - Сб. "Халиловские месторожд. комплекс. жел. руд", Изд-во АН СССР, 1942.
- Яницкий А.Л. Древняя кора выветривания на Уктуском массиве ультраосновных пород (Средний Урал). - Сб. "Кора выветривания на серпентин. массивах", "Наука", 1965.
- Albrecht W.H. Magnetische und krystallographische Untersuchungen: Über Eisen (III) - oxyhydrate. - Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft., 1929, N 5.
- Allen L.H., Matijević E. Stability of colloidal silica. I. Effect of simple electrolites. - J. Coll. a. Interface Sci., 1969, v.31, N 3.
- Aristovskaya T.V., Zavarzin G.A. Biochemistry of iron in soil. Soil Biochemistry, v.2. Edit. A.D. McLaren, New York, 1971.
- Aschan O. Die Bedeutung der wasserlöslichen Humusstoffe (Humussole für die Bildung der See - und Sumpferze. - Ztschr. prakt. Geologie, 1907, Jahrg. 15.
- Atkinson L.J., Posner A.M., Quirk J.P. Crystal nucleation in Fe (III) solutions and hydroxide gels. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, v.30, N 9.
- Baas-Becking L.G.M., Kaplan L.R., Moore D. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. - J. Geol., 1960, v.68, N 3.
- Baudisch O., Albrecht W.H. Gamma-ferric oxide hydrate. - J. Amer. Chem., Soc., 1932, v.54, N 3.
- Berg G. Über die Struktur und Entstehung der Lothringischen Mittererze. - Ztschr. Deutsch. Geol. Ges., 1922, Bd. 73.
- Bernal J.D., Dasgupta D.R., Mackay A.L. The oxides and hydroxides of iron and their structural relationships. - Clay Mineral Bull., 1952, v.4. N 21.
- Berner R.A. Goethite stability and the origin of red beds. - Geoch. Cosmoch. Acta, 1969, v.33, N 2.

- Bien E., Schwartz W. Geomikrobiologische Untersuchungen, VI. Über das Vorkommen konservierter toter und lebenden Bakterienzellen in Salzgesteinen. - Ztschr. allgem. Mikrobiologie, 1965, Bd. 5, H. 3.
- Bien C.S., Contons D.E., Thomas W.H. The removal of soluble silica from fresh water entering the sea. Geoch. - Cosmoch. Acta, 1958, v.14, N 1-2.
- Bischoff J.L. Red Sea geothermal brine deposits, their mineralogy, chemistry and genesis. Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. Springer - Verlag, Berlin - Heidelberg - New-York, 1969.
- Blanck E. Handbuch der Bodenlehre, Bd. 3. Berlin, 1930.
- Bloomfield C. Mobilization and immobilization phenomena in soils. Problems in Paleoclimatology (edit A.E.M. Nairn), 1964.
- Blum J.R. Die Pseudomorphosen des Mineralreichs. Stuttgart, 1843.
- Blume H. Stauwasserböden. Arbeiten Univ. Hohenheim, Stuttgart, Bd. 42, 1968.
- Böhm J. Über Aluminium- und Eisenhydroxide. - Ztschr. anorg. allgem. Chem., 1925, Bd. 149, H. 1-3.
- Bonatti E., Honnorez J., Joensuu O. Submarine iron deposits from the Mediterranean Sea. VIII Intern. Sedimental. Congress, 1971, Abstracts.
- Bond D.C., Bernard G.G. Reaction between ferrous iron and dissolved oxygen in brine. Industr. Engin. Chemistry, 1952, v.44, N 10.
- Bonifas M. Contribution a l'etude geochimique de l'alteration latéritique. Mem. Serv. Géolog. d'Alsace et de Lorraine. Univ. Strasbourg, 1959.
- Borch C.C., von der R. ex R.W. Amorphous iron oxide precipitates in sediments cored during Leg 5, Deep Sea Drilling Project. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v.5, 1970.
- Borchert H. Zur Bildung marin-sedimentären Eisen- und Manganerze in Verknüpfung mit spilitischen und keratophyrisch-weilurgitischen Gesteinassoziationen. - Min. Deposita, 1972, v.7, N1.
- Bornhardt W. Über die Gangverhältnisse des Siegerlandes und seiner Umgebung. T.1. - Archiv f. Lagerstättenforsch., Berlin 1910, H. 2.
- Boström K., Peterson M.N.A., Joensuu O., Fisher D.E. Aluminiumpoor ferromanganöan sediments on active oceanic ridges. - J. Geophys. Res., 1969, v.74, N12.
- Brewer P.G., Wilson T.R.S., Murray J.W., Manns R.G., Deusmore C.D. Hydrographic observations on the Red Sea brines indicate a marked increase in temperature. - Nature, 1971, v.231, May.
- Brown J. Supergene sphalerite, galena and willemite of Balmat. - N.J. Econ. Geol., 1936, v.31, N 4.
- Brown J.S. Supergene magnetite. - Econ. Geol., 1943, v.38, N2.
- Brown P.B. A superstructure in spinels. - Nature, 1952, v.170, N 4339.
- Brown G. Soil morphology and mineralogy, a qualitative study of some gleyed soils from North-West England. - J. Soil. Sci., 1954, v.5, N 1.
- Cannon R.T.C. Age of transition in the precambrian atmosphere. - Nature, 1965, v.205, N 4971.
- Castano J.H., Carrels R.M. Experiments on the deposition of iron with special reference to the Clinton iron ore deposits. - Econ. Geol., 1950, v.45, N8.



- Cayeux L. Etude des gites minéraux de la France. Les minerais de fer oolitique de France. Paris, 1922.
- Chandy K.C. Thermal transformation of  $\beta$ -ferric oxyhydroxide. - *Min. Mag.*, 1965, v.35, N 272.
- Charlet E., Schwartz W. Untersuchungen über die Lebensweise von *Leptothrix ochracea* und einigen begleitenden Eisenmikroben. - *Schweizer. Z. f. Hydrologie*, 1954, v.16, Hf.2.
- Chaudhari M.W. Inclusions in muscovite of iron oxides and hydroxides. *Lithos*, 1970, v.3, N 3.
- Cher M., Davidson N. The kinetics of the oxygenation of ferrous iron in phosphoric acid solutions. - *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v.77, N3.
- Cloud P.E. Significance of the Gunflint (Precambrian) microflora. - *Science*, 1965, v.148, N 3666.
- Cloud P. Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive Earth. - *Science*, 1968, v.160.
- Cooper L.H.N. Iron in the sea and marine plankton. - *Proc. Roy. Soc. (London)*, ser. B-biolog. sci., 1935, v.118, N 810.
- Craig H. Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines. - *Science*, 1966, v.154, N3756.
- Dasgupta D.R., Mackay A.L.  $\beta$ -ferric oxyhydroxide and green rust. - *J. Phys. Soc. Japan*, 1959, v.14, N 7.
- Dasgupta D.R. Topotactic transformations in iron oxides and oxyhydroxides. - *Ind. J. Physics*, 1961, v.35, N 7.
- David I., Welch A.J.E. The oxidation of magnetite and related spinels. *Trans. - Roy. Soc.*, 1956, v.52, pt.11.
- Deiss E., Schikorr G. Über das Ferrohhydroxid (Eisen 2 - Hydroxyd). - *Z. anorg. allgem. Chemie*, 1928, Bd. 172, H.1-3.
- Deudon M. Présence de maghémite ( $Fe_2O_3 - \gamma$ ) dans le minéral de fer de Lorraine. - *Bull. Soc. fr. min. crist.*, 1957, t.80, N4-6.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Dresden u. Leipzig, 1926, Bd. 3, H. 2.
- Dunham K.C. Mineralization by deep formation waters: a review. - *Trans. Inst. Min. a. Metall.*, 1970, v.79, bull. 765.
- Ellis R.C. The mobilization of iron by extracts of *Eucalyptus* leaf litter. - *J. Soil Sci.*, 1971, v. 22, N 1.
- Emery O., Hunt J.M., Hays E.E. Summary of brines and heavy metal deposits in the Red Sea. Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. Springer-Verlag, 1969.
- Faniran A. Maghemite in the Sydney duricrusts. - *Amer. Min.*, 1970, v.55, N 5-6.
- Feitknecht W., Keller G. Über die dunkelgrünen Hydroxyverbindungen des Eisens. - *Z. anorg. Chem.*, 1950, Bd. 262, H.1-5.
- Feitknecht W. Über die Oxidation von festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wässrigen Lösungen. *Z. Electroch.*, 1959, Bd. 63, N 1.
- Feitknecht W., Michaelis W. Über die Hydrolyse von Eisen (III) - perchlorat Lösungen. - *Helv. Chim. Acta*, 1962, v.45, N 26.
- Fernelius W.C. (edit). *Inorganic syntheses*. New York-London, McGrawhill, 1946, v.2.
- Fischer G. Über Genese und zukünftige Abbaumöglichkeit der Mitteldevonischen Roteisenerze der Gegend von Brylon. - *Arch. Lagerstättenforsch.*, 1929, H.43.

- Fischer A.G. Essay review. Descriptive paleoclimatology by A.E. M. Nairn. - Amer. J. Sci., 1963, v.261, N 3.
- Flehming W. Zur Vorkommen von  $\text{SiO}_2$  in Nadeleisenerzooïden. - Contrib. Mineral. Petrol., 1970, v.28, N 1.
- Frankel J.J. Some mineralogical observation on Australian lateritic rocks. - Austr. J. Sci., 1966, v.29, N 4.
- Friend P.F. Clay fractions and colours of some Devonian red beds in the Catskill Mountains. - U.S.A. Quart J. Geol. Soc. London, 1966, v.122, pt. 3, N 487.
- Fuerstenau M.C., Somasundaran P., Fuerstenau D.W. Metal hydrolysis and surface charge in beryl flotation. - Bull. Inst. Mining a. Metall., 1965, N 701.
- Gallagher K.J. The atomic structure of tubular subcrystals of  $\beta$ -iron (III) oxide hydroxide. - Nature, 1970, v.226, N 5252.
- Gastuche M.C., Bruggenwert T., Mortland M.M. Crystallization of mixed iron and aluminium gels. - Soil Sci., 1964, v.98, N 5.
- Gheith M. Differential thermal analysis of certain iron oxides and oxide hydrates. Am. J. Sci., 1952, v.250, N 9.
- Giessen A.A. The structure of iron (III) oxide hydrate gel. - J. Inorg. Nucl. Chemistry, 1966, v.28, N 10.
- Glemser O. Über Darstellung und katalytische Wirksamkeit von reinem  $\gamma$ -FeOOH und daraus gewonnenem  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. - Berichte Deutsch. Chem. Gesellsch., 1938, Jg. 71, Abt. A, N 1.
- Glemser O., Gwinner E. Über eine neue, ferromagnetische Modifikation des Eisen (III)-oxydes. Z. anorg. Chem., 1939, Bd. 240.
- Glemser O. Binding of water in some hydroxides and hydrous oxides. - Nature, 1959, v.183, N 4666.
- Gokhale K.V.G. Studies on the oxidation of magnetite. - Econ. Geol., 1961, N 5.
- Goldsztaub S. Étude de quelques dérivés de l'oxyde ferrique (FeOOH, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na, FeOCl); détermination de leurs structures. - Bull. Soc. fr. min., 1935, t.58.
- Gomes C.S.F. Electron-optical data of authigenic anatase, hematite and goethite from a portuguese clay. - Mem. Notic. Publ. Mus. Labor. Mineral. Geol. Univers. Coimbra e Centro Estud. Geol., 1966, N 61.
- Gordon S. The Mineralogy of Pennsylvania. Philadelphia, 1922.
- Gordon M., Tracey J.I. Origin of Arkansas bauxite deposits. Problems of Clay and Laterite Genesis. New York, 1952.
- de Groot A.Y., Zchuppe K.H., de Bruin M., Hontman J.P.W., Singih P.A. Activation analysis applied to sediments from various river deltas; "Modern Trends in Activation Analysis". - Bureau Stand. Public. 312, Washington, v. 1, 1969.
- Hamdi H., Eppecht W. Der Einfluss der Temperatur auf die Tonfraktion einer ägyptischen Bodenprobe. Schweiz. - Mineral. Petrogr. Mitt., 1953, Bd. 33, H.1.
- Hamdi H., Jberg R. Zur Kenntnis der alluvialen Tone des Nils. Z. f. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde, 1954, Bd. 67, H. 3.
- Harder E.C. Examples of bauxite deposits illustrating variations in origin. Problems of clay and laterite genesis. New York, 1952.
- Harder H. Rezente submarine vulkanische Eisenausscheidungen von Santorin, Griechenland. - Fortschr. Min., 1960, Bd. 38, H. 2.



- Harder H. Untersuchungen rezenter vulkanischer Eisenausscheidung zur Erklärung der Erze vom Lahn-Dill Typus. - Ber. Deutsch. Geol. Ges., 1964, Bd. 9, H. 4-5.
- Harder H. Experimente zur "Ausfällung" der Kieselsäure. - Geoch. Cosmoch. Acta, 1965, v.29, N 6.
- Harrassowitz H. Laterit. Berlin, 1926.
- Hartmann M., Lohmann L. Untersuchungen an der heißen Salzlake und Sediment des Atlantis II-Tiefe im Roten Meer. - "Meteor" Forschungsergebnisse. Reihe C., Geologie und Geophysik, 1968, N 1.
- Heller W., Kratky O., Novotny H. La constitution des sols d'oxyde de fer. - C.R. Ac. Sci. Paris, 1936, t. 232, N 11.
- Hem J.D., Cropper W.H. Survey of ferrous-ferric chemical equilibria in waters. Geol. Survey Water Supply paper 1459-A, Washington, 1959.
- Hem J.D. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. - Geol. Soc. Am. Bull., 1972, v. 83, February.
- Herman J., Rosenberg P.E. Mineralogy and micropaleontology of a goethite bearing Red Sea core. Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1969.
- Hesemann J. Die Erzbezirke des Rambergs und von Tilkerode im Harz. - Archiv f. Lagerstättenforsch., Berlin, 1930, H. 46.
- Hiller J.E. Phasenumwandlung im Rost. - Werkstoffe und Korrosion, 1966, Jg. 17, H.11.
- Himmel H., Schroeder R. Kristallographische Untersuchung an Saarländischen Mineralen. VII, Lepidokrokit. - Zbl. Min., Geol., Paleontol., 1939, A, N 4.
- Hofer L.J.E., Peebles W.C., Dieter W.E. X-ray diffraction and magnetic studies of unreduced ferric oxide Fischer-Tropsch. - J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, N 10.
- Hofer L.J.E., Weller S. The nature of the iron compounds in red and yellow sandstones. Science, 1947, v. 106, N 2758.
- van Houten F.B. Origin of red beds - some unsolved problems. Problems in Paleoclimatology (edit. A.E.M. Nairn), Interscience, New York-London, 1961.
- van Houten F.B. Climatic significance of red beds. Descriptive Paleoclimatology (edit. A.E.M. Nairn), Interscience, New York-London, 1961.
- van Houten F.B. Iron oxides in red beds. - Geol. Soc. Amer. Bull., 1968, v.79, N 4.
- Hsu P.H., Bates T.F. Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminium hydroxides. - Min. Mag., 1964, v. 33, N 264.
- Huang W.R., Keller W.D. Geochemical mechanics for the dissolution, transport, and deposition of Al in the zone of weathering: - Clays and Clay Minerals, 1972, v.20, N 2.
- Huffman R., Davidson N. Kinetics of the ferrous iron-oxygen reaction in sulfuric acid solutions. - J. Amer. Chem., Soc., 1956, v.78, N 19.
- Iwasa J. Mineralogical studies of iron minerals in soils. - Bull. Nation. Inst. Agricult. Sciences (Tokyo, Japan), 1965, ser.B (Soil and Fertilizers), N 15.
- Jackson M.L., Scherman G.D. Chemical weathering of minerals in soils. Advances in agronomy, 1953, Acad. Press, New York, v.5.

- Jackson T.A., Keller W.D. A comparative study of the role of lichens and "inorganic" processes in the chemical weathering of recent Hawaiian lava flows, - *Am. J. Sci.*, 1970, v.269, N5.
- James H.L. The sedimentary facies of iron-formation, - *Econ. Geol.*, 1954, v.49, N 3.
- James H.L. Comparison between Red Sea deposits and older ironstone and iron-formation, Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1959.
- James H.L. Chemistry of iron-rich sedimentary rocks, *Geol. Survey Prof. Paper* 440-W, 1966.
- Kato K. Behavior of dissolved silica in connection with oxydation-reduction cykle in lake water, - *Geochem. J.*, 1969, v.3, N 2-3.
- Katsura T., Kushiro J., Akimoto J.J., Walker J.L., Sherman G.D. Titanomagnetite and titanomaghemite in a Hawaiian soil, *J. Sedim. Petrol.*, 1962, v.32, N 2.
- Keller P. Quantitative röntgenographische Phasenanalyse verschiedener Rosttypen, *Werkstoffe und Korrosion*, 1967, Jg. 18, H.10.
- Keller P. Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von  $\beta$ -FeOOH in Rost, *Werkstoffe u. Korrosion*, 1969, Jg. 20, H.2.
- Keller P. Eigenschaften von  $(\text{Cl, F, OH})_2 \text{Fe}_8(\text{O,OH})_{16}$  und Akaganait, - *N. Jb. Min.*, 1970, Bd. 113, H.1.
- Keller W.D. Acidity-alkalinity of surface drainage waters as related to undelying silicate rocks, - *J. Sedim. Petrol.*, 1960, v.30, N 4.
- Kelly W.C. Mineralogy of limonite in lead-zinc gossans, - *Econ. Geol.*, 1957, v.52, N 5.
- Köster H.M. Beitrag zur Kenntnis indischen Laterite, - *Heidelberg. Beiträge Min. Petr.*, 1955, Bd. 5, H. 1.
- Kratky O., Novotny H. Zur Kristallstruktur von  $\beta$ -FeOOH, - *Z. Krist.*, 1939, Bd. 100.
- Krause A. Amorphe und kristallisierte Oxidhydrate und Oxide. Die Alterung Orthoferryhydroxid-Goethit als diskontinuierliche Kristallisation oder Entglasung, - *Z. anorg. allg. Chem.*, 1934, Bd. 219, H. 2.
- Krause A., Moroniowna K., Przybylski E.  $\gamma$ -FeOOH aus Ferrokarbonat und die Umwandlung des  $\gamma$ -FeOOH in  $\alpha$ -FeOOH, - *Z. anorg. allgem. Chemie*, 1934, Bd. 219, H. 2.
- Krause A., Niklewski B. Hemmungskörper, welche die Alterung und Wasserabgabe des röntgenographisch-amorphen Eisen(III) - hydroxid-Gels verhindern, - *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1938, Jg. 71, N 2.
- Krause A. Die Umwandlung des natürlichen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hämatit) in  $\gamma$ -FeOOH, - *Bull. Soc. amis des sciences et lettre de Poznan*, 1956, ser. B, livre 13.
- Krause A., Lezuchowska J. O dziolaniu przyspieszajacm krzemionki w reakcii utleniania Fe(OH)<sub>2</sub> tlaniem powietrza, - *Koccz. Chemii*, 1958, t. 32, z. 1.
- Krause A., Borkowska A. Der Einfluss von Fremdanionen auf die Luftoxidation von Fe(OH)<sub>2</sub> und die Struktur der Oxidationsprodukte, - *Z. anorg. allg. Chemie*, 1963, Bd. 326 H. 3-4.
- Krause A., Borkowska A. Der Einfluss von PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>- Ionen auf die Luftoxidation des Fe(OH)<sub>2</sub> mit Luftsauerstoff und die Verhin-



- derung der Magnetitbildung sowie die Struktur der Oxidationsprodukte. - *Monatsh. Chemie*, 1963, Bd. 94, H. 2.
- Krause A., Ignasiak J. Über das paramagnetische  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , das durch Spuren Mengen gewissen Kationen ferromagnetisch wird, sowie deren Auswertungen bei der Luftoxidation des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . - *Z. anorg. allgem. Chemie*, 1970, Bd. 378, H. 2.
- Krause A., Kowalczykowski St., Zurawski B. pH-Änderung während der Oxidation von gefällttem  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mit Luftsauerstoff. - *Z. anorg. allg. Chem.*, 1963, Bd. 326, H. 3-4.
- Krause A., Ighasiak J., Kostrzewa E. Über die Bildung von rötgenamorphem Eisen (III)-hydroxid durch Luftoxidation von Eisen (II)-hydroxid und Eisen (II)-carbonat. - *Z. anorg. allg. Chemie*, 1970, Bd. 378, H. 2.
- Krause A., Kostrzewa E. Eisen (II)-carbonat als Ausgangsmaterial zur Herstellung von röntgenamorphem Eisen (III)-hydroxid sowie von  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  und  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ . - *Z. anorg. allg. Chemie*, 1970, Bd. 379, H. 3.
- Krauskopf K.B. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1956, v. 10, N 1-2.
- Krauskopf K. Introduction to geochemistry. New York, 1967.
- Krynine P.D. The origin of red beds. - *Trans. New York Ac. Sci.*, 1948-1949, Ser. 2, v. 11.
- Kulp J.L., Trites A.F. Differential thermal analysis of natural hydrous ferric oxides. *Am. Min.*, 1951, v. 36, N 1-2.
- LaBerge G. Microfossils and Precambrian iron formations. - *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1967, v. 78, N 3.
- Lacroix A. Mineralogie de la France. Paris, 1962, t. 3.
- Lamb A.B., Elder L.W. The electromotive action of oxygen. - *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, v. 53, N 1.
- Lapparent J. Les minéraux des bauxites françaises. - *Bull. Soc. fr. minér.*, 1930, t. 53, N 1-6.
- Leitmeier H. Ferrihydroxide. Dölter's Handbuch der Mineralchemie, 1926, Bd. 3, H. 2.
- Lengeweller H., Buser W., Feitknecht W. Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen (III) hydroxid mit  $^{53}\text{Fe}$ . Der Zustand kleinster Mengen Eisen (III) hydroxid in wässriger Lösungen. - *Helv. Chim. Acta*, 1961, v. 44, f. 3.
- Lepp H. An experimental study of interconversions among iron carbonates, oxides and sulphides. Thesis. Univ. of Minnesota, 1954.
- Lepp H. Stages in the oxidation of magnetite. - *Amer. Min.*, 1957, v. 42, N 9-10.
- Lippi-Boncombi C., Mackenzie R.C., Mitchell W.A. The mineralogy of some soils from Central Italy. - *Clay Minerals Bull.*, 1955, v. 2, N 13.
- Livingstone D.A. Chemical composition of rivers and lakes. - *Geol. Survey Prof. Paper* 440-G, 1963.
- Lüders R. Zur Entstehung von Raseneisenstein in Emstal bei Meppen. *Geol. Jahrb. Hannover*, 1965, Bd. 83.
- Mackay A.L. Some aspects of the topochemistry of the iron oxides and hydroxides. *Reactivity of Solids*. Amsterdam, Elsevier Publ. Co., 1960, 1.
- Mackay A.L.  $\beta$ -ferric oxyhydroxide. - *Min. Mag.*, 1960, v. 32, N 250.
- Mackay A.L.  $\beta$ -ferric oxyhydroxide-akaganeite. - *Min. Mag.*, 1962, v. 33, N 259.

- Mackenzie R.C. Nature of free iron oxides in soil clays. - Nature, 1949, v. 164, N 4162.
- Mackenzie R.C. Investigations on cold-precipitated hydrated ferric oxide and its origin in clays. Probl. clay a laterite genesis, New-York, 1952.
- Mackenzie R.C. (edit.), The differential thermal investigation of clays, London, 1957.
- Mackenzie F.T., Garrels R.M. Chemical mass balance between rivers and oceans. Am. J. Sci., 1966, v. 264, N 7.
- van der Marel H.W. Gamma ferric oxide in sediments. - Sediment. Petrology, 1951, v. 21, N 1.
- Martell A.E. The chemistry of metal chelates in plant nutrition. - Soil Sci., 1957, v. 8, N 1.
- Marti B. Über die atmosphärische Korrosion von Stahl. Zürich, 1963.
- Matsuoka Y., Sherman G.D. Magnetism of iron oxides in Hawaiian soils. - Soil Sci., 1961, v. 91, N 4.
- McBride E.F., Weidie A.E., Wolleben J.A. Origin of red beds of Difunta group (Upper Cretaceous to Paleocene). Parras basin, Northern Mexico. VIII Int. sedimentol. congress, 1971, Abstracts.
- McHardy W.J., Thompson A.P. Conditions for the formation of bayerite and gibbsite. - Min. Mag., 1971, v. 38, N 295.
- McLeod C.R. Some Canadian occurrences of maghemite. Geol. Surv. of Canada, Dept. Energy, Mines, Resources, paper 70-7, 1970.
- Meldau R. Netzmittel in der Staubtechnik unter besonderer Berücksichtigung der Benetzung feinteiliger Eisenoxyde des Hüttenrauches. - Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, Jg. 28, H. 9.
- O'Melia Ch. R., Stumm W. Aggregation of silica dispersions by iron (III). J. Coll. Interface Science, 1967, v. 23, N 3.
- Mertie J.B. The Yukon-Takana region Alaska. U.S. Geol. Survey, Bull. 872, 1937.
- Misawa T., Hashimoto K., Shimodaira S. The mechanism of formation of iron oxide and oxo-hydroxides in aqueous solutions at roomtemperature. - Corrosion Science, 1974, v. 14, p. 131.
- Müller A., Schwartz W. Über das Vorkommen von Mikroorganismen in Salzlagerstätten (Geomikrobiologische Untersuchungen, III). Z. Deutsch. Geol. Ges., 1955, Bd. 105, T. 4.
- Moore E.S., Maynard J.E. Solution, transportation and precipitation of iron and silica. - Econ. Geol., 1929, v. 24, N 3.
- Moore P.B. The  $Fe_3^{2+}(H_2O)_n(PO_4)_2$  homologous series: crystallchemical relationships and oxidized equivalents. - Amer. Min., 1971, v. 56, N 1-2.
- Miyake Sh. A study on the corrosion of iron by electron diffusion. - Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Japan), 1939, v. 36.
- Nambu M. New mineral akaganeite,  $\beta$ -FeOOH, from Akagane Mine, Iwate Prefecture, Japan. - J. Japan. Ass. Mineral., Petrol., Econ. Geol., 1968, v. 59, N 4.
- Nemecz E. Les minéraux ferifères des bauxites. - Acta geologica Ac. sci. hungar., 1954, t. 2, f. 3-4.
- Nicolas J., Robert P. Contribution à l'étude des bauxites karstiques de l'Helicon (Grece). - C.R. Acad. Sci. Paris, 1971, t. 273, Ser. D, Septembre.
- Nitschmann H. Reaktionslenkung durch Keime. Beobachtungen bei der Oxydation von Eisen in Eisen (II) Sulfatlösung. - Helvet. Chim. Acta, 1938, v. 21, N 6.



- Norris R.M. Dune reddening and time. - *J. Sedim. Petrol.*, 1969, v. 39, N 1.
- Okamoto G., Okura T., Goto K. Properties of silica in water. - *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1957, v. 12, N 1-2.
- Okamoto G., Furuichi R., Sato N. Chemical reactivity and electrical conductivity of hydrous ferric oxide. - *Electroch. Acta*, 1967, v. 12, N 9.
- Oldham W.K., Gloyna E.F. Effect of colored organics in iron remove. - *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1969, v. 61, N 11.
- van Oosterhout G.W. The transformation of  $\gamma$ -FeOOH to  $\alpha$ -FeOOH. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, v. 29, N 5.
- Oswald H.R., Feitknecht W. Über die Hydroxidchloride  $Me(OH)Cl$ . - *Helv. Chim. Acta*, 1961, v. 44, fas. 3.
- Patterson S.H. Investigations of ferruginous bauxite and other mineral resources on Kauai and a reconnaissance of ferruginous bauxite deposits on Maui, Hawaii, *Geol. Surv. prof. paper* 656, 1971.
- Ponnamperuma F.N., Tianko E.M., Loy T. Redox equilibria in flooded soils. - *Soil Sci.*, 1967, v. 103, N 6.
- Posnjak E., Merwin H.E. The hydrated ferric oxides. - *Amer. J. Sci.*, 1919, v. 47.
- Ramberg I.B. Lepidocrocite at Rössvatn, Northern Norway. - *Contrib. Mineral. Norway*, 1969, v. 49, N 3.
- Rayleigh. Experimental production of red and yellow sandstones from chalybeate waters. - *Proc. Roy. Soc. London, ser. A*, 1946, v. 187, N 1007.
- Raymond P.E. The significance of red bed coloration. - *Amer. J. Sci.*, 1927, v. 213.
- Renshaw G.D., Roscoe C. Thermal stability of  $\gamma$ -ferric oxide. - *Nature*, 1969, v. 224, N 5216.
- Rex R.W., Murray B. X-ray mineralogy studies. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 5, 1970.
- Robb G.L. Red bed coloration. - *J. Sedim. Petrol.*, 1949, v. 19, N 3.
- Samojloff J. Über Hydrogöthit, ein bestimmtes Eisenoxydhydrat. - *Z. Krist., Min.*, 1902, Bd. 35.
- Schalscha E.B., Appelt H., Sohatz A. Chelation as a weathering mechanism - I. Effect of complexing agents on the solubilization of iron from minerals and granodiorite. - *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1967, v. 31, N 4.
- Shapiro J. Yellow acid cation complexes in lake water. - *Science*, 1958, v. 127, N 3300.
- Shapiro J. Effect of yellow organic acids on iron and other metals in water. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1964, v. 56, N 8.
- Schatz A. Pedogenic (soil-forming) activity of lichen acids. - *Die Naturwissenschaften*, 1962, Jg. 49, H. 22.
- Schellmann W. Experimentelle Untersuchungen über die sedimentäre Bildung von Goethit und Hematit. *Chemie d. Erde*, 1959, Bd. 20, H. 2.
- Schellmann W. Zur lateritischen Verwitterung von Serpentin. *Geol. Jahrbuch*, 1964, Bd. 81.
- Schenk J.E., Weber W.J. Chemical interaction of dissolved silica with iron (II) and (III). - *J. Amer. Water Works Ass.*, 1968, v. 60, N 1.
- Schikorr G. Über das beim Rostvorgang auftretende Eisen (III) hydroxid. *Z. anorg. allgem. Chemie*, 1930, Bd. 191, H. 1-4.

- Schluger P.R. Origin and environment of deposition of the red beds of the Perry formation, Upper Devonian, of New Brunswick, Canada and Maine. VIII Intern. sedimentol. congress 1971, Abstracts.
- Schmalz R.F. Formation of red beds in modern and ancient deserts: discussion. Geol. Soc. Am. Bull., 1968, v. 79, N 2.
- Schneiderhöhn H. Lehrbuch der Erzlagerstätten. Jena, 1941.
- van Schuylenborgh J., Sängler A.M.H. The electrocnetic behaviour of iron and aluminium-hydroxides and oxides. - Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 1949, t. 68, N 11.
- van Schuylenborgh J. The formation of sesquioxides in soils. Experimental pedology (edit. E.G. Hallsworth, D.V. Growford). London, 1965.
- Schwertmann U. Über die Synthese definierter Eisenoxide unter verschiedenen Bedingungen. - Z. anorg. allgem. Chem., 1959, Bd. 298, H. 5-6.
- Schwertmann U., Heinemann B. Über das Vorkommen und die Entstehung von Maghemit in nordwestdeutschen Böden. - N. Jb. Min., 1959, H. 8.
- Schwertmann U. Die Bildung von Eisenoxydmineralen. - Fortschr. Min., 1969, Bd. 46, H. 2.
- Schwertmann U. Transformation of hematite to goethite in soils. - Nature, 1971, v. 232, August.
- Segalen P. Note sur une méthode de défermentation des produits minéraux amorphes dans certains soils a hydroxydes tropicaux. - Cahiers O.R.S.T.O.M., ser. Pedol., 1968, N 1.
- Sherman C.D., Kanehiro J, Matsucka J. The role of dehydration in the development of laterite. Pacific Science, 1953, v. 7, N 4.
- Simpson E. Minerals of Western Australia. 1951, v. 2.
- Singer P.C., Stumm W. The solubility of ferrous iron in carbonate-bearing waters. J. Am. Water Works Assoc., 1970, v. 62, N 3.
- Smith F.G., Kidd D.J. Hematite-goethite relations in neutral and alkaline solutions under pressure. Am. Min., 1949, v. 43, N 5-6.
- Sorrentino M., Steinbrecher L., Hazel F. The glow phenomenon in colloid hydrous oxides. J. Coll. Interface Sci., 1969, v. 31, N 3.
- Sosman R.B., Posnjak E. Ferromagnetic ferric oxide, artificial and natural. J. Wash. Ac. Sci., 1925, v. 15, N 13.
- Spiroff K. Magnetite crystals from meteoric solutions. - Econ. Geol., 1938, v. 33, N 8.
- Starke K. Zur Struktur künstlicher Magnetite. - Z. physikal. Chemie, 1939, Bd. 42, H. 1.
- Starkey R.L. Transformations of iron by bacteria in water. - J. Am. Water Works Assoc., 1945, v. 37, N 10.
- Steinwehr H.E. Über das Pigment roter Gesteine. - N. Jb. Geol., Paläont., Abh., 1954, Bd. 99, H. 3.
- Strong M.M. Marine iron bacteria as rock forming organisms. - Advanc. Science, 1956, v. 12, N 49.
- Stumm W., Lee G.F. The chemistry of aqueous iron. - Schweizer. Zeitschr. f. Hydrologie, 1960, v. 22, f. 1.
- Stumm W., Lee G.F. Oxygenation of ferrous iron. - Industr. - Engin. Chemistry, 1961, v. 53, N 2.
- Sivarajasingham S., Alexander L.T., Cady J.G., Cline M.G. Laterite. - Adv. in Agronomy, 1962, v. 14.



- Tabary P. Magnetite (aimant) dans la limonite de Mont-St-Martin. - *Annal. Soc. Géol. Belg.*, 1893-1894, t. 21, N 2.
- Taboada M.M. The clay mineralogy of some soils from Spain and from Rio Muni (West Africa). - *J. Soil Sci.*, 1953, v. 4, N 1.
- Takeuchi T., Nambu M. Lepidocrocite from the Abeshiro Mine, Aomori prefecture, Japan. - *Ref.: Chem. Abstr.*, 1957, v. 51, N 3.
- van Tassel R. Strengite, phosphosiderite, cacoxénite et apatite fibroradiée de Richelle. *Bull. Soc. Belg. Geol.*, 1959, t. 68, N 2.
- Tomlynson C.W. Origin of red beds. - *J. Geol.*, 1916, v. 24, N 2.
- Torno H., Krause A. Über Silberferrite. - *Z. anorg. allgem. Chemie*, 1933, Bd. 211, H. 1-2.
- Towe K.M., Lowenstam H.A., Nesson M.H. Invertebrate ferritin occurrence in Mollusca. - *Science*, 1963, v. 142, N 3588.
- Towe K.M., Lowenstam H.A. Ultrastructure and development of iron mineralization in the radular teeth of *Cryptochiton stelleri* (Mollusca). - *Ultrastructure Research*, 1967, v. 17, N 1-2.
- Towe K.M., Bradley W.F. Mineralogical constitution of colloidal "hydrous ferric oxides". - *J. Coll. a. Interface Sci.*, 1967, v. 24, N 3.
- Trudinger P.A. Microbes, metals and minerals. - *Min. Science a. Engineering*, 1971, N 3-4.
- Tučan F. Terra rossa, deren Natur und Entstehung. - *N. Jb. Min., Geol., Paläontol.*, 1912, Bd. 34 (Beil.-B.).
- Tunnel G., Posnjak E. The stability relations of goethite and hematite. - *Econ. Geol.*, 1931, v. 26, N 3.
- Vighi L. Sulla genesi dei prodotti di alterazione della pirite in ganga di quarzo. - *Period. Mineral.*, 1951, Anno 20, N 1.
- Vouk V. Ein neues Eisenbakterium aus der Gattung Gallionella in den Thermalquellen von Bad Gastein. - *Archiv. f. Mikrobiol.*, 1960, Bd. 36, H. 1.
- Wagner P.A. The iron deposits of the Union of South Africa. - *Geol. Survey (South Africa), Mem.*, 26, 1928.
- Walker T.R. Formation of red beds in modern and ancient deserts. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1967, v. 78, N 3.
- Walker T.R., Ribble P.H., Honea R.M. Geochemistry of hornblende alteration in pliocene red beds, Baja California, Mexico. - *Geol. Soc. Amer.*, 1967, v. 78, N 8.
- Walker T.R. Formation of red beds in modern and ancient deserts. - *Reply. Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1968, v. 79, N 2.
- Weiser H.B., Milligan W.O. X-ray studies on hydrous oxides, V. Beta ferric oxide monohydrate. - *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, v. 57, N 2.
- Weiser H.B. X-ray study of the hydrous oxides, VII. Ferric oxides. - *J. Phys. Chem.*, 1935, v. 39, N 1.
- De Weisse G. Bauxite sur un atoll du Pacifique. - *Min. Deposita*, 1972, v. 5, N 2.
- Welo L.O., Baudisch O. Relationships among the oxide hydrates and oxides of iron and some of their properties. - *Chem. Reviews*, 1934, v. 15.
- Werner F. Die Bedeutung der Cleveland-Eisenerze für die Frage der Entstehung von Eisenoolithen. *Festschrift Aldinger*, 1962, Stuttgart.
- White D.E., Anderson E.T., Grubbs D.K. Geothermal brine well: Mile deep drill hole tap ore bearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism. - *Science*, 1963, v. 139, N 3558.

- White D.E., Hem J.D., Waring G.A. Chemical composition of subsurface waters. - U.S.G.S, Prof. paper 440-F, 1963.
- Williams P.M., Chan K.S. Distribution and speciation of iron in natural waters: transition from river water to a marine environment, British Columbia, Canada. - J. Fisheries Res. Board, Canada, 1966, v. 23, N 4.
- Wilson R.C.L. Upper Jurassic red bed and carbonates of the estuaries and Lusitanian basins, Iberian Peninsula, VII Intern. sedimentol. congress 1971, Abstracts.
- Wollast R., De Broen F. Study of the behavior of dissolved silica in the estuary of the Scheldt. - Geoch. Cosmoch. Acta, 1971, v. 35, p. 613.
- Yoshioka H. A study on corrosion of iron by electron diffraction. - J. phys. Soc. Japan, 1949, v. 4, N 4-6.
- Zirkl E.J. Limonit von Hohen Sarstein, Oberösterreich, -Tscherm. Min., Petr. Mitt., 1965, Bd. 10 (Festband F. Machatschki).



---

ГИПЕРГЕННЫЕ  
ОКИСЛЫ ЖЕЛЕЗА  
IN GEOLOGICAL  
PROCESSES

*Утверждено к печати  
Институтом геологии  
рудных месторождений,  
петрографии, минералогии  
и геохимии АН СССР*

Редактор издательства  
Л.М. Бекасова

Обложка художника  
Л.А. Грибова

Художественный редактор  
С.А. Литвак

Технический редактор  
Е.К. Полукарова

---

---

Подписано к печати 25/IV - 75 г. Т - 02178  
Усл. печ. л. 13,0. Уч.-изд. л. 13,7.  
Формат 60 x 90<sup>1</sup>/16. Бумага офсетная № 1.  
Тираж 1000 экз. Тип. зак. 102.  
Цена 1 р. 37 к.

Книга издана офсетным способом  
Издательство "Наука", 103717 ГСП,  
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
1-я типография издательства "Наука",  
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

---



## Исправления

Страницы	Строки	Напечатано	Должно быть
25	3 св.	$\text{HSO}_4$	$\text{FeSO}_4$
28	21 св.	$\text{Fe}^{+4}$	$\text{Fe}^{2+4}$
29	16 св.	$[\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)]^{2-}$	$[\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$
35	16 св.	1,93	1,98
37	10 св.	гидроокислов	гидроксидов
55	5 св.	(041)	(014)
62	14 св.	45%	4,0%
104	13 св.	<i>a</i> 2,50 -	<i>d</i> 2,50 -
135	1 св.	<i>оси</i>	<i>оси c</i>

Подпись  
к фиг.

31 и 32

Бета-гидроокисел

Дельта-гидроокисел

Заказ 102 Гипергенные окислы

1 р. 37 к.

1281