

ГИДРОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА В АЛЛОФАН-ГИББСИТОВЫХ ПОРОДАХ ПОВОЛЖЬЯ

© 2012 г. В.Ф. Салтыков
Саратовский госуниверситет

Окисные соединения железа являются постоянной составной частью бокситов, благодаря чему породы всегда окрашены в красноватые и коричневые тона. Они представлены гематитом и гетитом, причем оба минерала часто содержат изоморфную примесь алюминия с образованием алюмогематитов и алюмогетитов. Условиям их формирования в бокситах посвящена обширная литература, обзор которой выполнен М.В. Пастуховой [7]. Также следует отметить статьи В.А. Броневого и Л.Н. Фурмаковой [1], В.А. Копейкина [3], Л.А. Матвеевой с коллегами [6] и монографию Ф.В. Чухрова с соавторами [9]. В.А. Копейкиным показано, что при нейтрализации кислых растворов происходит осаждение соединения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которое на земной поверхности метастабильно и, в конечном счете, кристаллизуется в гетит уже в слабощелочных средах [4]. В.А. Бронева и Л.Н. Фурмакова отметили, что во всех типах бокситов, кроме пелитоморфных разновидностей, присутствует алюмогетит. В этих породах, являющихся типичными гипергенными метасоматитами, образованными в относительно равновесных условиях, алюмогетит отсутствует. М.В. Пастухова проанализировала различные данные по зависимости между основными рефлексами d_{110} (4,18 Å) и d_{111} (2,45 Å) и содержанием Al в структуре минерала. По мере увеличения концентрации примеси наблюдается закономерное уменьшение величин рефлексов. Она указала, что образование гетита тормозится за счет присутствия раннего гиббсита и аллофана. При высоких содержаниях последнего минерала гетит чаще всего плохо окристаллизован. Здесь встречаются его гидратированные формы, которые не характерны

для бокситов, как и аморфные гидроксиды железа.

Гетит $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ относится к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки "a" $4,602 \pm 0,003$, "b" $9,952 \pm 0,004$, "c" $3,021 \pm 0,002$ Å [12], хотя Т.С. Гендлер с коллегами [2] указывали другие величины: "a" 4,587, "b" 9,937, "c" 3,015 Å. Четыре иона Fe^{3+} окружены по искаженному октаэдру тремя ионами O^{2-} и тремя OH^- , причем расстояние O-H равно 0,99 Å, угол между связью O-H и вектором O-O составляет $12,1^\circ$. Гетит может присоединять дополнительное количество воды без изменения симметрии кристалла с образованием гидрогетита $\alpha\text{-FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0-0,5$ (до 33 мол. %). Эта вода не является просто адсорбированной, а относится к промежуточному случаю химически связанной воды. Она определяется термогравиметрическим методом. Т.С. Гендлер с коллегами [2] полагали, что дополнительные молекулы воды присоединяются к ионам O^{2-} , а не к OH^- . При этом образуется дополнительная связь, которая уменьшает силу связи Fe-O-Fe, так как в I координационной сфере иона Fe^{3+} имеются три иона O^{2-} . Поэтому при присоединении молекул H_2O , помимо основной конфигурации ближайшего окружения (три иона O^{2-} и три группы OH^-), возможно возникновение еще трех конфигураций – слабой водородной связи с молекулами воды с образованием одного, двух и трех ионов O^{2-} соответственно. Е. Мурад [11] по анализу мессбауэровских спектров указал на возможность вхождения кремния в структуру гетита ($\text{Si}/\text{Fe} = 0,014$, $\text{Al}/\text{Fe} = 0,001$), что свидетельствует о вероятности совместной миграции обоих элементов.

При синтезе гетита установлено, что первичный осадок представляет собой аморфную фазу с размерами частиц 100-1000 нм [10], затем появляются игольчатые и пластинчатые кристаллы до 3000 Å [5]. Их кристаллизация идет не через растворение высокодисперсных первичных частиц, а пу-

тем перестройки их полимерных структур при ориентированном росте одних частично окристаллизованных фаз на однородные грани других. Эти кристаллы являются несовершенными в структурном отношении, для них характерна мозаичная (блоковая) структура.

Таблица

Химический и минеральный состав образцов гетита (мас. %)

Компоненты, минералы	1	3/4	5/4а	6/1в ₂	35/58	35/826	35/119	Б-46
SiO ₂	5,86	6,55	11,98	14,07	13,35	6,17	7,66	9,10
TiO ₂	сл	–	сл	0,02	сл	0,10	–	сл
Al ₂ O ₃	18,69	19,45	17,93	27,33	26,06	9,89	12,08	10,62
Fe ₂ O ₃	42,59	51,32	48,91	22,80	34,25	59,93	62,01	59,59
FeO	0,28	–	–	0,07	1,08	0,13	0,28	0,21
MnO	сл	–	–	0,52	0,11	0,12	–	0,11
CaO	0,14	0,53	0,75	2,01	1,14	1,13	0,72	1,14
MgO	0,10	0,37	–	сл	0,39	0,09	0,37	–
Na ₂ O	–	–	–	0,36	0,13	Сл	0,16	0,01
K ₂ O	0,12	–	–	сл	0,38	0,11	0,10	–
SO ₃	4,39	–	1,08	–	0,98	0,62	0,29	0,99
CO ₂	0,34	0,80	–	1,36	1,51	0,27	0,97	0,51
H ₂ O ⁺	18,70	16,60	15,46	16,55	16,96	15,92	15,32	13,08
H ₂ O ⁻	9,18	4,28	4,30	14,18	3,05	5,34	0,50	4,56
Сумма	100,4	99,9	100,4	99,3	99,4	99,9	100,5	99,9
Гетит	51,6	58,0	55,8	25,4	36,4	70,0	72,0	67,8
Гиббсит	–	16,7	7,6	9,1	20,1	–	9,7	–
Аллофан	23,2	17,1	15,8	54,3	10,2	20,5	1,0	16,4
Галлуазит	1,2	6,4	18,7	–	19,0	3,0	11,7	12,3
Базалюминит	22,0	–	–	–	–	–	–	–
Сульфаты	–	–	–	–	3,7	1,3	–	–
Карбонаты	2,0	1,8	–	6,1	6,9	4,0	2,0	1,4
Гипс	–	–	2,1	–	–	–	0,6	2,1
Глинистые	–	–	–	5,1	3,7	1,2	3,0	–
Теоретическое содержание воды	4,75	5,79	5,52	2,57	3,68	6,74	6,97	6,72
Избыток воды, % (мол. %)	4,79 (11)	0,92 (1)	1,39 (2)	–	–	3,28 (5)	3,05 (5)	1,45 (2)

Примечание: прочерк означает отсутствие компонента; аналитик И.П. Гудошникова

В отличие от бокситов гидроксиды железа в аллофан-гиббситовых породах оказались практически не изученными, хотя все исследователи указывали на их присутствие в незначительных количествах. Эти глиноземные образования имеют пеструю окраску – от белой до охристой в зависимости от содержания гидроксидов железа. Иногда последние формируют мелкие скопления. В изученных породах установлен только гетит, гематит не обнаружен, несмотря на примеси FeO в химических анализах (табл.). Относительно чистую мономинеральную фракцию выделить не удалось: в отобранных образцах постоянно присутствуют примеси различных минералов с разными концентрациями. Наиболее обычными среди них являются аллофан и галлуазит, реже наблюдается гиббсит. При пересчете химических анализов на нормативные минералы в гетитах почти всегда фиксируется избыток воды,

при этом можно отметить тенденцию увеличения этого избытка по мере возрастания концентрации минерала в образцах. Следовательно, в изученных породах постоянно встречается гидратированная форма с разным содержанием дополнительной воды.

По форме гетит образует игольчатые кристаллы, собранные в агрегаты (рис.1). Реже наблюдаются шарообразные частицы. Эта морфология отражается на дифрактограммах, на которых выделяются рефлексы 4,13-4,16; 2,67-2,69; 2,43-2,45; 2,23-2,24; 2,14-2,18; 1,705-1,714 Å. Эти данные суммированы из различных образцов. Типовой вид рентгенограммы изображен на рис.2. Этот образец был обработан горячей и холодной соляной кислотой, чтобы установить минеральный вид примеси. Оказалось, что присутствуют аллофан или очень плохо окристаллизованный галлуазит, о чем свидетельствуют рефлексы 7,28; 4,35; 3,34 Å. В

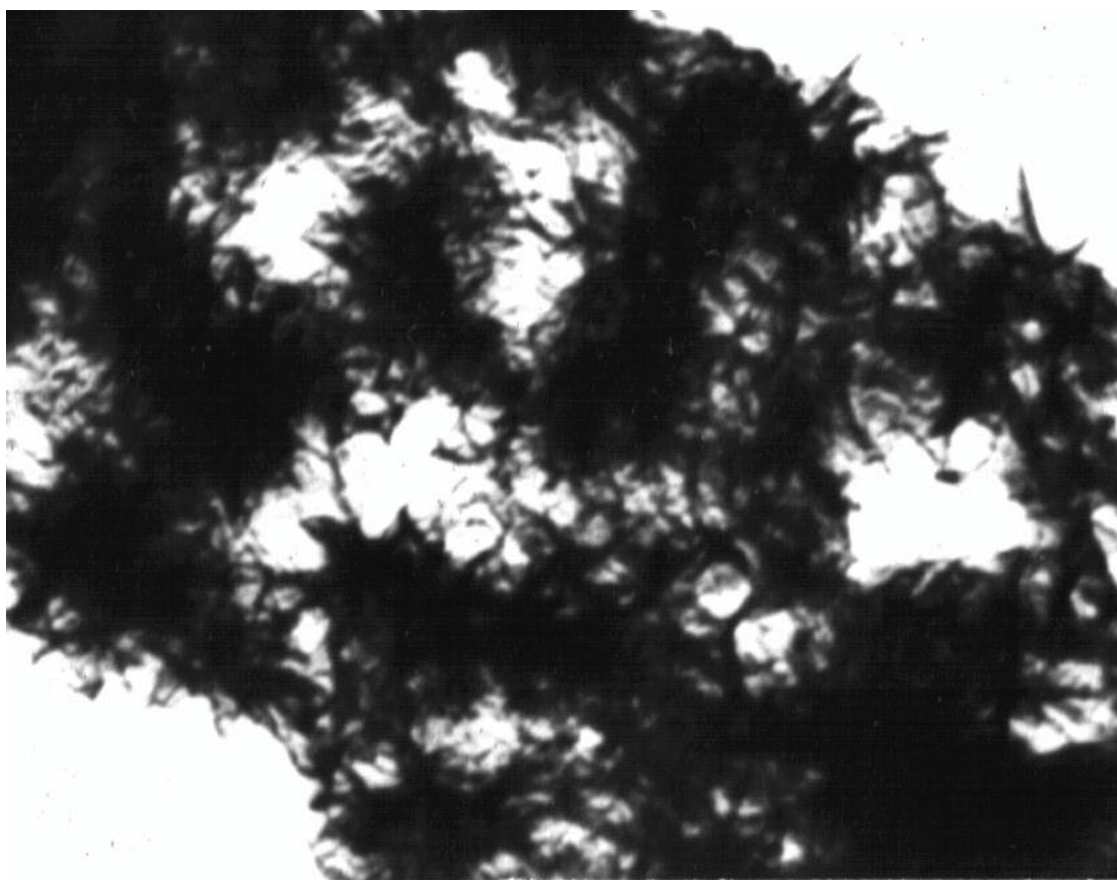


Рис.1. Электронно-микроскопический снимок гетита;
обр. 35/147, увел. 16500, просвет; использован микроскоп "Тесла"; аналитик Н.А. Суетнова

иммерсионных препаратах наблюдались бесцветные, розетковидные и неправильные угловатые слабо поляризующие зерна размером 0,06 мм с показателем преломления n 1,457 и 1,472. Отмечается разная раскристаллизация в галлуазит – показатель преломления изменяется от 1,487 до 1,507.

М.В. Пастухова сопоставила различные сведения по термическому поведению гетита в зависимости от содержания примеси Al: при увеличении ее количества наблюдается сдвиг основного эндоэффекта 300 °С в более высокотемпературную область. В синтетических разновидностях (содержание из-

Рис.2. Порошковая дифрактограмма аморфного состояния гетита из обр. 3/4; индексами "z" и "x" обозначены продукты обработки горячей или холодной соляной кислотой; дифрактометр ДРОН-3, Си-излучение, Ni фильтр, 16-20 kV, 8-16 mA, скорость счета 1⁰/мин, лаборатория геологического факультета СГУ; аналитик Н.П. Чаплынская

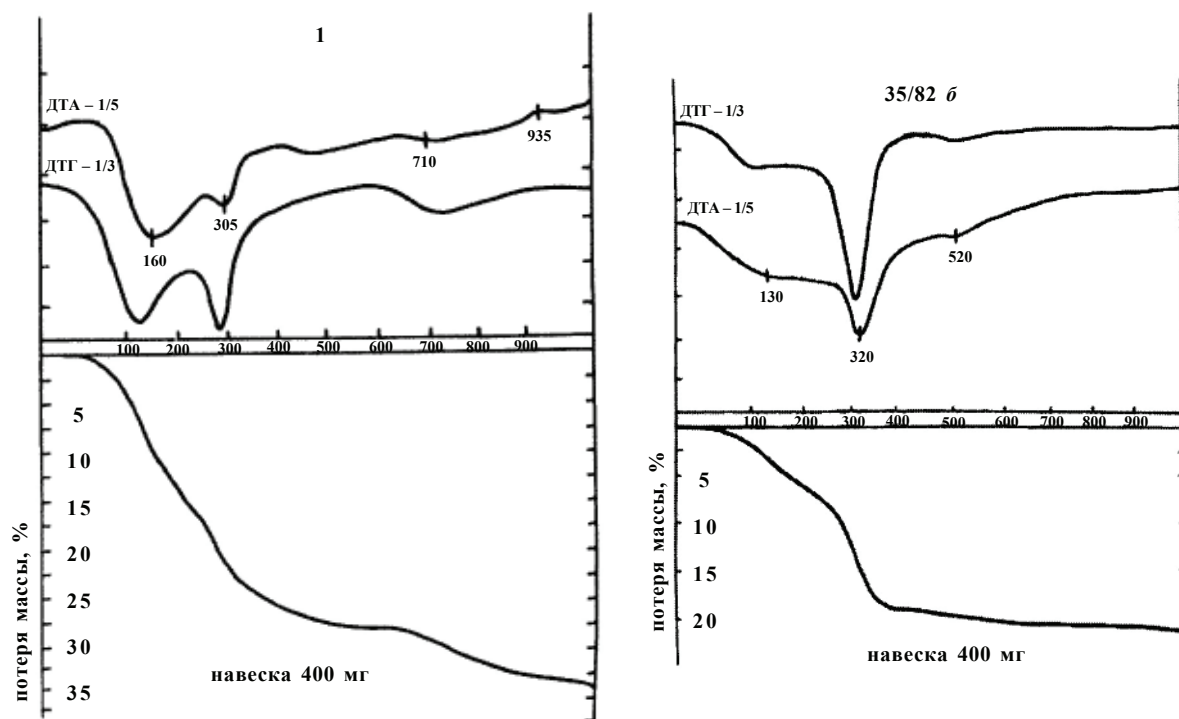
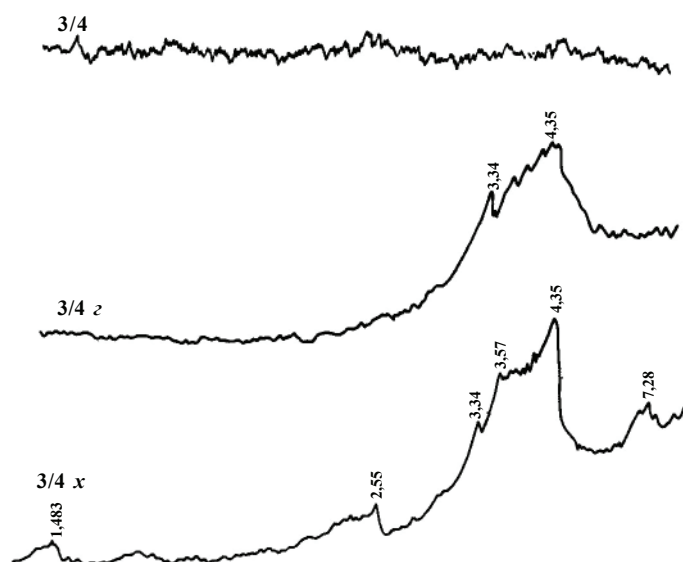


Рис.3. Термограммы гетита. Дериватограф системы Паулик-Эрдей; скорость нагревания 10⁰/минуту; аналитик В.Г. Семёнова

бытка H_2O до 1,3 мас. %) фиксируется низкотемпературный эндопик. На рис.3 представлены термограммы гетитов из различных образцов. Суммирование данных можно свести к двум интервалам температур: 130-160 °С с потерей массы от 7 до 23,5 % и 300-320 °С с потерей массы от 9 до 17,5 %. Эндопики при 520, 530 и 700 °С обусловлены присутствием примесей. Эти результаты хорошо сопрягаются с химическими анализами и их пересчетом на минералы, где показано, что содержание избыточной воды изменяется в пределах 1-5 % против теоретической концентрации 10,14 %, т.е. превышают ее на 10-50 %. М.В. Пастухова

указывала величину в 1,1-1,3 %. Видимо, обр.3/4 представляет собой осадок $Fe(OH)_3$, в котором соотношения воды близки между собой. Слабая окристаллизованность гетитов предопределила их высокую адсорбционную способность, на что указывают концентрации ряда металлов (никеля, кобальта).

Таким образом, изложенные материалы позволяют говорить об относительном разделении времени осаждения гидроксидов алюминия и железа при формировании аллофан-гипсбитовых пород, что было отражено на распределении химических компонентов и минералов внутри рудной залежи Мельничное-1 [8].

Л и т е р а т у р а

1. Бронева В.А., Фурмакова Л.Н. Условия формирования алюмогетитов в бокситах //Записки Всесоюз. минерал. общества. – 1975. – № 4. – С.461-466.
2. Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразаева Т.К. Исследование эффекта Мессбауэра в гидрогетите //Кристаллография. – 1976. – Т.21. – № 4. – С.774-781.
3. Копейкин В.А. О механизме образования гидроокислов железа //Докл. АН СССР. – 1983. – Т.269. – № 3. – С.719-722.
4. Краускопф К.Б. Разделение марганца и железа в осадочном процессе //Геохимия литогенеза. – М.: Мир, 1963. – С.259-293.
5. Количественные исследования превращения аморфного гидроксида Fe (III) в α - $FeOOH$ и α - Fe_2O_3 при старении методом ЯГР-спектроскопии /В.И. Кузнецов, О.Н. Криворучко, Э.Н. Юрченко и др. //Известия АН СССР. Сер. хим. науки. – 1986. – Вып.1. – № 2. – С.36-44.
6. Матвеева Л.А., Неклюдова Е.А., Рождественская З.С. Коллоидообразование в разбавленных растворах железа //Кора выветривания. – 1991. – Вып.20. – С.191-206.
7. Пастухова М.В. Особенности минералов окиси и гидроокиси железа в бокситах. – М.: Недра, 1981. – 89 с.
8. Салтыков В.Ф. Строение рудной залежи и последовательность минералообразования при формировании аллофан-гипсбитовых пород Поволжья //Известия вузов. Геология и разведка. – 2010. – № 1. – С.46-52.
9. Гипергенные окислы железа в геологических процессах /Ф.В. Чухров, Л.П. Ермилова, А.И. Горшков и др. – М.: Наука, 1975. – 207 с.
10. Koch C.J.W., Madsen M.B., Morup S. Evidence of microcrystallinity in large particles of goethite //Surface Sci. – 1985. – V.156. – № 1. – P.249-255.
11. Murad E. Mossbauer spectra of goethite: evidence for structural imperfections //Mineral. Mag. – 1979. – V.43. – № 327. – P.355-361.
12. Sampson C.F. The lattice parameters of natural single crystal and synthetically produced goethite (α - $FeOOH$) //Acta crystal. – 1969. – V.25. – P.1683-1685.

