

# СЕРИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ

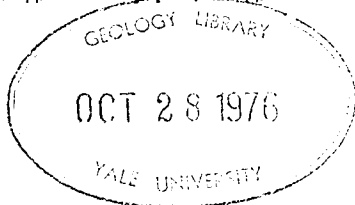
№ 5

МАЙ • 1976

Ежемесячный журнал  
Основан в 1936 году  
Москва

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Акад. **В. В. Меннер** (главный редактор),  
докт. геол.-мин. наук **А. С. Марфуни** (заместитель главного редактора),  
докт. геол.-мин. наук **Г. П. Барсанов**, член-корр. АН СССР **Н. Б. Вассоевич**,  
докт. геол.-мин. наук **Ф. И. Вольфсон**, докт. геол.-мин. наук **В. В. Иванов**,  
член-корр. АН СССР **В. А. Магницкий**, докт. геол.-мин. наук **Е. В. Павловский**, акад. **А. В. Пейве**, докт. геол.-мин. наук **В. П. Петров**, акад. **А. В. Сидоренко**, канд. геол.-мин. наук **В. И. Финько** (ответственный секретарь),  
акад. **Ф. В. Чухров**, акад. **А. Л. Яншин**



## СОДЕРЖАНИЕ

Ф. В. Чухров, Б. Б. Звягин, А. И. Горшков, Л. П. Ермилова, В. В. Коровушкин, Е. С. Рудницкая, Н. Ю. Якубовская. Фероксинит — новая модификация FeOОН	5
С. А. Федотов. О механизме глубинной магматической деятельности под вулканами островных дуг и сходных с ними структур	25
Н. Т. Расс. Зональность кристаллов и генезис меллитов из щелочно-ультраосновных пород	38
О. К. Иванов, Л. Д. Булыкин. Эволюция состава дифференцированных базальтоидных интрузий	46
В. П. Твердохлебов, И. С. Макарова. Возраст суракайских сероцветных образований и объем букобайской серии	53
Ф. Ю. Величневич. Флора разреза Карукула в Эстонии	61
В. А. Коваленкер, В. Е. Бойцов, Л. Н. Вяльсов, Г. П. Кудрявцева, Г. В. Басова. Новые данные по минералогии селенидов Моравии (ЧССР)	66
Л. Н. Россовский, В. М. Чмырев. Закономерности размещения редкометальных пегматитов Гиндукуша (Афганистан)	79
А. Н. Барышев. Шовные зоны колчеданосных районов (на примере Северного Кавказа и Юго-Западного Чингиза)	91
А. И. Кукушкин, Г. И. Белякова. О терригенных отложениях ордовика западного склона Северного и Среднего Урала	101

Ф. В. ЧУХРОВ, Б. Б. ЗВЯГИН, А. И. ГОРШКОВ,  
Л. П. ЕРМИЛОВА, В. В. КОРОВУШКИН, Е. С. РУДНИЦКАЯ,  
Н. Ю. ЯКУБОВСКАЯ

## ФЕРОКСИГИТ—НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ FeOON

В 1939 г. О. Глемзер и Э. Гвиннер (Glemser, Gwinner, 1939) опубликовали работу, посвященную новой ферромагнитной модификации окиси железа, для которой было предложено обозначение  $\delta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эта модификация получена в сильнощелочной среде при быстром окислении железа в растворе FeSO<sub>4</sub> или FeCl<sub>2</sub> при температурах до 40—45°. Параметры гексагональной ячейки  $\delta$ -окисла железа, по О. Глемзеру и Э. Гвиннеру:  $a=5,09$ ,  $c=4,41$  Å; удельный вес 4,7. По данным тех же авторов, осадок  $\delta$ -окисла состоит из тонких чешуек. После его прогревания при 110° в течение 3 час на рентгеновских порошкограммах, помимо линий  $\delta$ -окисла, появились линии  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематита).

Д. Дасгупта (Dasgupta, 1961) установил, что  $\delta$ -окисел железа является одной из полиморфных модификаций FeOON и по структуре занимает промежуточное положение между Fe(OH)<sub>2</sub> и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; для него принято обозначение  $\delta$ -FeOON. Содержание H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> в магнитном гидроокисле железа —  $\delta$ -FeOON, изученном О. Глемзером и Э. Гвиннером, равно 9,07% (теоретическое содержание H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> в FeOON — 10,14%). Как показали Дж. Бернал и его соавторы (Bernal et al., 1952), гексагональная элементарная ячейка  $\delta$ -FeOON имеет параметры:  $a=2,941 \pm 0,005$ ,  $c=4,49 \pm 0,01$  Å. Период  $a$  приблизительно равен длине ребра основания Fe-октаэдра, период  $c$  — толщине двух слоев плотнейшей упаковки атомов кислорода. Дж. Берналом с соавторами предложена структурная модель  $\delta$ -FeOON с двухслойной гексагональной упаковкой O и OH, в которой все октаэдры статистически наполовину заселены атомами железа. В элементарной ячейке содержится одна формульная единица FeOON. Распределение O, OH по вершинам октаэдров определяется условием баланса валентностей Полинга и зависит от числа Fe-октаэдров, сходящихся в одну вершину.

В. Файткнехт (Feitknecht, 1959), который впервые получил  $\delta$ -FeOON при пропускании кислорода или воздуха через щелочные растворы с Fe(OH)<sub>2</sub>, пришел к выводу, что дельта-гидроокисел железа образуется топотактически путем замещения Fe(OH)<sub>2</sub> с сохранением формы его пластинчатых частиц и наследованием структурной упорядоченности. Он же отметил, что дельта-гидроокисел железа с более крупными кристаллами и упорядоченной структурой сильно магнитен, тогда как более дисперсный дельта-гидроокисел с менее совершенной структурой обнаруживает слабую или очень слабую магнитность. При 70° в растворах NaOH (~1 M)  $\delta$ -FeOON медленно переходит в игольчатый гётит. В дальнейшем изложении для неупорядоченного практического немагнитного искусственного дельта-гидроокисла железа нами применяется обозначение  $\delta'$ -FeOON.

В опытах В. Файткнехта при пониженной скорости окисления из Fe(OH)<sub>2</sub> были получены смеси  $\delta$ -FeOON с магнетитом; при продолжаю-

щемся окислении содержание  $Fe^{2+}$  в магнетите понижается, происходит его превращение в новую фазу, предположительно в маггемит. Образование маггемита по магнетиту представляет топотактическую реакцию. В опытах Файткнехта маггемит получен при воздействии на синтезированный из  $Fe(OH)_2$  магнетит очень сильного окислителя ( $CrO_3$ ).

Высказано представление о принадлежности  $\delta$ - $FeO(OH)$  к ферримангнетикам. Допускается существование в нем двух внутренних магнитных полей, отвечающих нахождению  $Fe^{3+}$  в октаэдрических и в тетраэдрических позициях (Rossiter, Hodgson, 1965; Dézi et al., 1967).

#### НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИСКУССТВЕННЫХ ДЕЛЬТА-ГИДРООКИСЛАХ ЖЕЛЕЗА

Эксперименты, проведенные авторами, подтвердили существование двух дельта-гидроокислов железа — упорядоченного  $\delta$ - $FeO(OH)$  и практически немагнитного, слабо упорядоченного  $\delta'$ - $FeO(OH)$ .  $\delta$ - $FeO(OH)$  легко получается в сильнощелочной среде действием на  $Fe(OH)_2$  перекиси водорода, а также при энергичном продувании через раствор с осадком  $Fe(OH)_2$  воздуха или кислорода, т. е. при наиболее быстром окислении железа. Синтез  $\delta'$ - $FeO(OH)$  происходит при более медленном окислении железа, содержащегося в  $Fe(OH)_2$ ; в растворах с  $pH \geq 8$  он получается при простом контакте с атмосферным воздухом. При использовании кремнезема в качестве катализатора окисления железа  $\delta'$ - $FeO(OH)$  получен при  $pH$  6—6,5. При понижении скорости окисления вместо  $\delta'$ - $FeO(OH)$  образуется лепидокрокит. Из экспериментов следует, что образование  $\delta'$ - $FeO(OH)$  вполне возможно в природе. В отдельных случаях причиной магнитности  $\delta'$ - $FeO(OH)$  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.

В сухом состоянии  $\delta'$ - $FeO(OH)$  представляет желто-бурое охристое вещество. Плотность (вычисл.) —  $4,39 \text{ г/см}^3$ . По данным электронной микроскопии, его частицы имеют форму пластиночек, большей частью с неправильными очертаниями, реже — гексагональных. Края пластиночек нередко являются загнутыми и вследствие этого утолщенными.

Данные анализов указывают на отсутствие закономерных различий в составе магнитных и немагнитных выделений дельта-гидроокислов железа (табл. 1).

Кремнезем в обр. 4 происходит из стекла колбы, в которой раствор ( $pH$  9,5) с осадком дельта-гидроокисла находился в течение месяца. Углекислота входит в состав примеси  $FeCO_3$  и остаточного  $Na_2CO_3$ , а  $Na_2O$  — в состав  $Na_2CO_3$ .

Таблица 1  
Состав синтезированных дельта-гидроокислов железа (%)

Компоненты	Магнитный дельта-гидроокисел		Немагнитный дельта-гидроокисел	
	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.

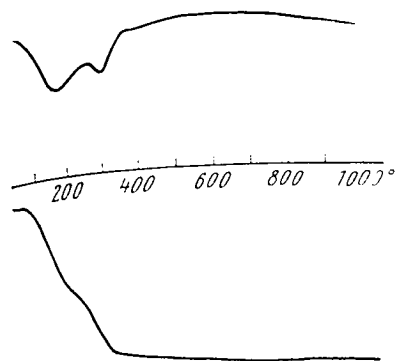


Рис. 1. Кривые нагревания и потери веса  $\delta'$ - $FeO(OH)$

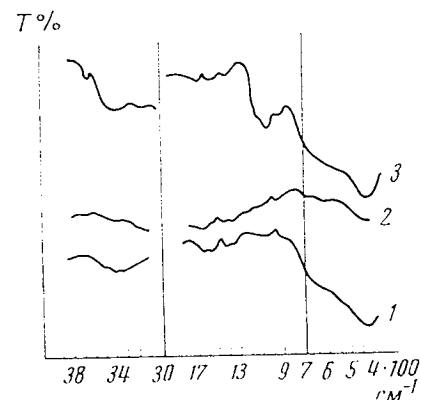


Рис. 2. Инфракрасные спектры  $\delta$ - $FeO(OH)$  (1) и  $\delta'$ - $FeO(OH)$  (2, 3)

Кривая нагревания  $\delta'$ - $FeO(OH)$  имеет два эндотермических прогиба; из них первый вызван потерей слабо связанной воды, а второй — потерей гидроксильной воды. Как показывает кривая потери веса, между слабо связанной и гидроксильной водой нет резкой границы, и наименее прочные группы  $OH$  могут выделяться как слабо связанная вода, чем и объясняется дефицит  $H_2O^+$  в части проб (табл. 1) по сравнению с теоретическим значением. Выделение гидроксильной воды в основном завершается около  $300^\circ$  (рис. 1).

Для ИК-спектров  $\delta'$ - $FeO(OH)$  и  $\delta$ - $FeO(OH)$  (рис. 2, 1—3) характерны полосы:  $3400$ ,  $2930$ — $2860$ ,  $1640$ — $1540$ — $1400$ ,  $1110$ — $1030$ — $940$ ,  $700$ ,  $450 \text{ см}^{-1}$ . Спектры дельта-гидроокислов железа сходны с ИК-спектрами ферригидрита, на которых двойная полоса в области валентных колебаний ( $2930$ — $2870 \text{ см}^{-1}$ ) выражает проявление сильных водородных связей и указывает на их двойной характер в конечных по своей длине цепочках  $[O_4H_2]$ . С существованием водородных связей в ферригидрите согласуется и появление 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.

Выдерживание  $\delta$ - $FeO(OH)$  в течение 10 дней в растворах с  $pH$  8 и 4 при температуре  $70^\circ$  вызвало частичное превращение этого вещества в гематит.

#### КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ РАЗЛИЧИЯ ДВУХ ДЕЛЬТА-ГИДРООКИСЛОВ

Структурная идентификация  $\delta$ ,  $\delta'$ - $FeO(OH)$  проводилась по картинам дифракции электронов, которые, совпадая в общих чертах с порошковыми рентгенограммами, были в то же время заметно более четкими.  $\delta'$ - $FeO(OH)$  и  $\delta$ - $FeO(OH)$  различаются отдельными особенностями дифракционных картин.  $\delta'$ - $FeO(OH)$  дает электронограммы от поликристаллов (рис. 3), а  $\delta$ - $FeO(OH)$  — обычно электронограммы от текстур (рис. 4); вторые отличаются от первых тем, что содержат дополнительные рефлексы, которые указывают на увеличение параметра гексагональной ячейки в  $\sqrt{3}$  раза ( $a = 5,08 \pm 0,001$ ,  $c = 4,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ), и, кроме того, рефлекс 001, указывающий на неодинаковую степень заселения атомами  $Fe$  двух межслоевых промежутков плотнейшей упаковки  $O$ ,  $OH$ , приходящихся на один период повторяемости  $c$  (табл. 2); эти рефлексы являются слабыми и диффузными.

При минимально возможном значении  $a$  для  $\delta'$ - $FeO(OH)$  вполне приемлема модель структуры, предложенная Д. Дасгупта (Dasgupta, 1961)

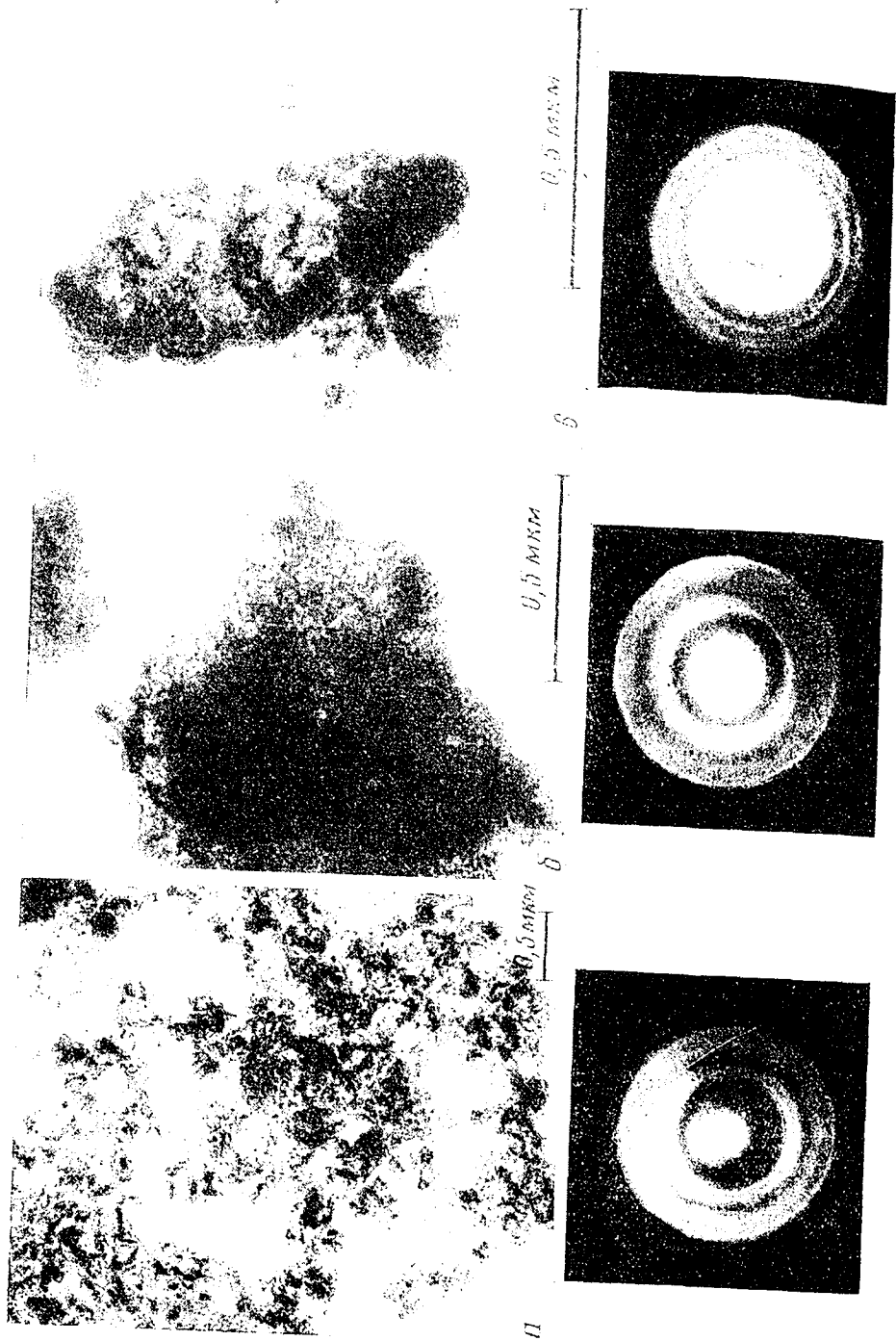


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии и электронограммы искусственного  $\delta'$ -FeOOH (а), ферроксита (б) и цетита (в). Тонкий оксид

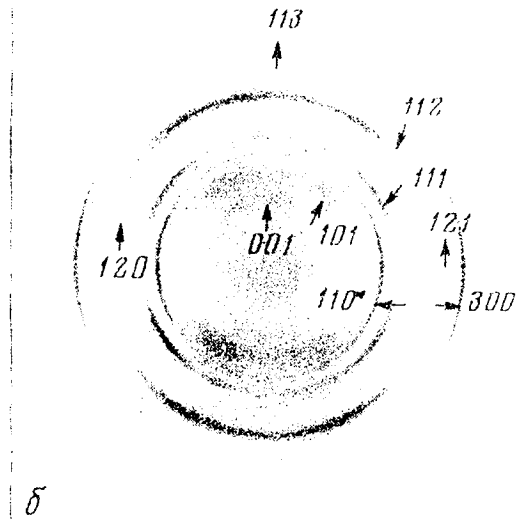
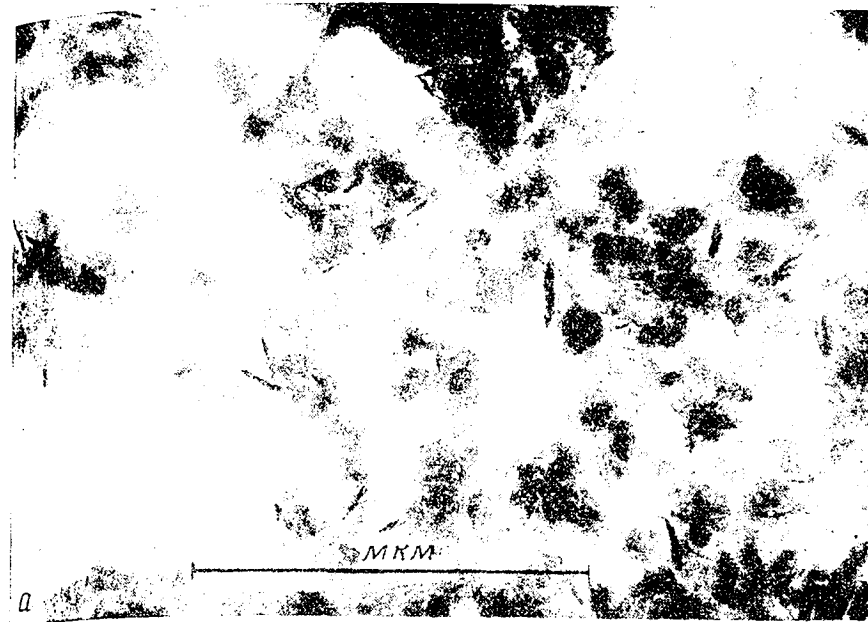


Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография (а) и электронограмма от текстуры (б)  $\delta$ -FeOOH

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 только 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 Fe находятся в октаэдрах, а лишь 78% их общего количества; 22% атомов Fe входят в некоторые из тетраэдров. В таком случае на каждую октаэдрическую позицию (000 и  $00\frac{1}{2}$ ) приходится 0,39 Fe, а на каждую тетраэдри-

Дифракционная характеристика искусственных и природных дельта-гидроокислов железа по данным электронографии

hkl	Синтезированный $\delta$ -FeOОН						Природный $\delta$ -FeOОН												
	обр. 1		обр. 2		обр. 3		обр. 4		Тихий океан		Балтийское море		Белое море		Карское море		Огленевая почва		
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	
001	4,5	1	4,5	1	2,54	10	2,54	10	2,54	10	2,54	10	2,54	10	2,54	10	2,54	10	100
101	3,1	2	3,1	2	2,22	5	2,22	5	2,23	5	2,21	4	2,21	4	2,24	4	2,24	4	401
110	2,54	10	2,54	10	2,24	3	2,24	3	2,23	3	2,21	4	2,21	4	2,24	4	2,24	4	402
111	2,22	6	2,22	6	1,67	3	1,67	3	1,70	3	1,69	3	1,69	3	1,69	3	1,69	3	402
112	1,68	4	1,68	4	1,47	7	1,47	7	1,47	9	1,47	8	1,47	8	1,47	8	1,47	8	402
300	1,47	9	1,47	9	1,47	7	1,47	7	1,47	9	1,47	8	1,47	8	1,47	8	1,47	8	110

Примечание. В таблицу включены основные рефлексы, наиболее важные для диагностических целей. Опушены несколько слабых рефлексов с  $d < 1,5 \text{ \AA}$  и рефлексы 201, 121, 101, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300. Абсолютные значения интенсивности у  $\delta$ -FeOОН для разных образцов и зависят также от индексов рефлексов. В среднем для рефлекса 300 она  $\sim 0,005 \text{ \AA}$ , а для рефлексов 001 и 101  $\sim 0,1 - 0,2 \text{ \AA}$ .

рическую позицию  $(1/3, 2/3, 1/8; 1/3, 2/3 - 1,8; 2/3, 1/3, 3/8; 2/3, 1/3, -3/8) - 0,055 \text{ Fe}$ . На рис. 5 изображены схемы такой структуры  $\delta$ -FeOОН в двух проекциях. Буквы A, B обозначают положения плотнейшей гексагональной упаковки, в которых размещаются атомы O; буквами a, b, c обозначены примеры положений в октаэдрах (c) и тетраэдрах (a, b), которые могут занимать атомы Fe с вероятностью, выражаемой соответствующими дробными числами. Если считать, что атомами Fe заселяются только октаэдры (с вероятностью 0,5), то структуру  $\delta$ -FeOОН можно записать в виде:  $A 0,5cB 0,5cA$ . С учетом возможности заселения и тетраэдров записи структуры следует придать вид:  $A0,39c + 0,055a + 0,055bB0,39c + 0,055a + 0,055bA$ ... Что же касается структуры  $\delta$ -FeOОН, то поскольку она имеет тот же период c, она также должна быть основана на двухслойной гексагональной упаковке O и OH, но с иным периодом a и иным послойным распределением атомов Fe. Период  $a = a_{\text{мнв}} \sqrt{3}$  имеют слои, заселенные по гематитовому (корундовому) или антигематитовому (карбонатному) законам. Чтобы и по характеру заселения октаэдров катионами структура имела период в два слоя, необходимо, чтобы слои, заселенные по гематитовому закону, чередовались 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. В направлении оси c попеременно чередуются пустые и заселенные октаэдры. В каждую вершину сходятся три Fe-октаэдра, и компенсация ненасыщенной  $1/2$  валентности кислорода осуществляется, как и в гётите, протонами, связывающими пары вершин разных Fe-октаэдров. В действительности часть атомов Fe из гематитового слоя может перейти в антигематитовый, но некоторая упорядоченность и неодина-

ковость степени заселения обоих слоев сохраняются, так как пустые октаэдры первоначально гематитового и заселенные октаэдры первоначально антигематитового слоев останутся неизменными. Именно таким структурным особенностям отвечает электронограмма на рис. 4, б. В ней обращает внимание наибольшая резкость и повышенная интенсивность базисных рефлексов  $hk0$  с  $h-k=3n$  (110, 300), наличие хотя и не столь резких рефлексов с  $h-k=3n$ , но  $l \neq 0$ , значительная диффузность и пониженная интенсивность рефлексов с  $h-k \neq 3n, l=2n+1$ . Рефлекс 001 указывает на неодинаковую степень заселения последовательных слоев (в предельном случае:  $2/3$  и  $1/3$ ), рефлекс 101 выражает увеличение периодов a, b в  $\sqrt{3}$  раз по сравнению с минимальной ячейкой. Рефлексы с  $h-k=3n, l \neq 2n$  погашены в соответствии с тем, что в последовательных слоях заселенный октаэдр располагается над пустым, и наоборот.

Топотаксический характер превращения  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в дельта-гидроокислы железа определяется тем, что во всех этих веществах в принципе расположение атомов кислорода одно и то же, соответствующее гексагональной плотнейшей упаковке  $\dots AB AB \dots$ ; 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 (рис. 6). На рис. 5, I этому соответствовало

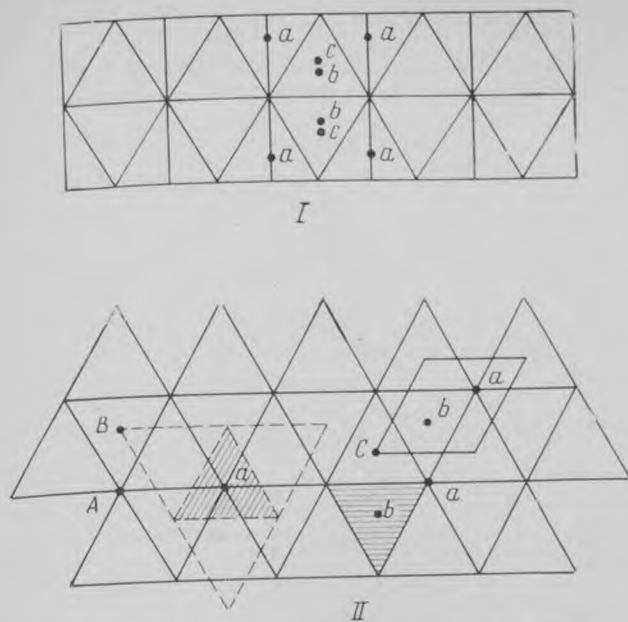


Рис. 5. Схема структуры  $\delta$ -FeOОН в двух проекциях. A, B — положения плотнейшей упаковки атомов O в вершинах октаэдров и тетраэдров, c — возможные положения атомов Fe в центрах октаэдров, a, b — такие же позиции в центрах тетраэдров. Сплошной линией в (II) обозначены основания октаэдров и тетраэдров в средней плоскости проекции (I), пунктиром в (II) выделены основания этих многогранников нижней и верхней плоскости проекции (I). Штриховой в (II) отмечены отдельные тетраэдры в положениях a, b. В правом верхнем углу в (II) выделено основание гексагональной ячейки и отмечены возможные положения a, b, c для атомов железа

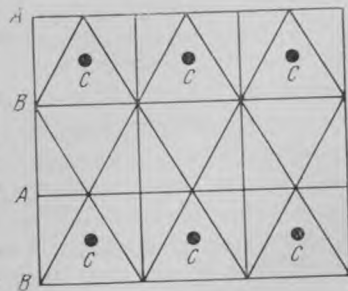


Рис. 6. Схема структуры  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . A, B — положения гексагональной плотнейшей упаковки атомов O, c — положения атомов железа в центрах октаэдров, распределенных так, что слой заселенных октаэдров чередуется со слоем пустых октаэдров

Дифракционные особенности для структур I, II, III

Таблица 3

hkl				d <sup>1</sup>	ΣF <sup>2</sup>			
I	II	III	ФГ <sup>2</sup>		I	II	III	ФГ <sup>2</sup>
			001	9,20				
			002	4,60				
			003	3,07				
			004	2,30				
			101	3,16	5	10	75	5
			103	1,44				3
			110	2,54	90	5	5	2
			101	2,45				129
			111	2,22	45	60	180	6
			102	1,97				40
			112	1,69	150	150	150	10
			103	1,52				55
			113	1,30	15	20	60	2
			201	1,98				
			203	1,25				
			121	1,56				
			123	1,12				
			110	1,47	170	170	170	155
			111	1,39				
			112	1,23	2	2	2	

<sup>1</sup> Значения  $d$  относятся к структурам I, II; для структуры III они несколько больше в соответствии со значениями  $a=3,25$ ,  $c=4,48$  Å.

<sup>2</sup> Чтобы подчеркнуть тошкис, но весьма существенные дифракционные отличия рассматриваемых соединений от ферригидрита (ФГ), в таблицу включены также данные о характерных для него значениях  $hkl$ ,  $d$ ,  $F^2$ . Фактически рефлекс 103 ферригидрита имеет интенсивность от сл. до ср.—сл.

бы размещение атомов железа только в одном из двух слоев октаэдров (верхнем или нижнем), где они занимали бы целиком все позиции  $c$  (буквенная запись структуры  $A-BcA$  или  $AcB-A$ ). Превращение структуры  $Fe(OH)_2$  в структуру  $\delta-FeOON$  осуществляется при переходе атомов железа в трехвалентное состояние и перемещении  $1/3$  этих атомов (или несколько большего их количества) в центры октаэдров ранее пустого слоя. Для получения полностью неупорядоченной структуры  $\delta'-FeOON$   $1/2$  атомов заселенного слоя должна перейти в позиции  $c$ ,  $a$ ,  $b$  пустого слоя, а часть оставшихся атомов — из октаэдрических позиций  $c$  в тетраэдрические  $a$ ,  $b$ .

В табл. 3 приведены значения  $\Sigma F^2$ , определяющие интенсивность рефлексов идеальных структур: I —  $\delta'-FeOON$  с беспорядочным распределением атомов железа по октаэдрам ( $a=a_{мин}$ ); II —  $\delta-FeOON$  с упорядоченным распределением атомов железа по октаэдрам ( $a=a_{мин}\sqrt{3}$ ); III —  $Fe(OH)_2$  (элементарная ячейка близка к ячейке  $\delta'-FeOON$  с  $a=a_{мин}$ ). Все три структуры характеризуются одинаковыми интенсивностями рефлексов с  $h-k=3n$ ,  $l=2n$  и отличаются друг от друга интенсивностями рефлексов с  $h-k=3n$ ,  $l=2n+1$ ; при этом между структурами I и II отличие меньше, чем между структурой III, с одной стороны, и структурами I и II — с другой. Теоретический уд. вес  $\delta-FeOON$  и  $\delta'-FeOON$  — 4,20 (число формульных единиц  $Z$  в элементарной ячейке соответственно равно 3 и 1).

Таблица 3 может послужить основой для понимания дифракционных характеристик рассматриваемых фаз и оценки сравнительной значимости отдельных рефлексов как диагностических признаков. Главный смысл этой таблицы — в показе распределения возможных рефлексов в зависимости от их индексов; выделяются рефлексы, общие для разных фаз и специфические для отдельных фаз. При этом важен сам факт воз-

можного присутствия или обязательного отсутствия тех или иных рефлексов. В связи с тем, что данные табл. 3 подсчитаны для идеальных структурных моделей, их соответствие получаемым в действительности дифракционным картинам (рис. 5, 6) в рассматриваемом случае может довольно сильно искажаться из-за значительных отклонений реальных структур —  $\delta-FeOON$  и  $\delta'-FeOON$  — от идеальных моделей. Главную роль в этом играют очень малые размеры кристалликов, имеющих в основном пластинчатую форму (в связи с чем рефлексы  $hk0$  острее и интенсивнее рефлексов с  $l \neq 0$ ), и различие размеров областей когерентности для разных рефлексов (в зависимости от характера порядка — беспорядка в распределении атомов по структурным позициям). Предельно малые размеры областей когерентности обуславливают не только значительное (непропорциональное изменению  $F^2$ ) ослабление интенсивностей, но и смещение положений максимумов рефлексов. Так, лучнее всего дифракционно проявляется двумерная упорядоченность структуры, выражаемая рефлексами  $hk0$ , имеющими поэтому повышенную интенсивность. В предельном случае полного нарушения трехмерной упорядоченности могут наблюдаться лишь эти рефлексы вместе с некоторыми рефлексами  $00l$ , тогда как остальные рефлексы, независимо от значений  $F^2$ , отсутствуют. На втором месте по степени проявляемости в дифракционных картинках находятся рефлексы, выражающие особенности структуры, представленные в проекции на плоскости, которые перпендикулярны ребрам оснований октаэдров. Это рефлексы, соответствующие решетке с минимальными параметрами  $a_{мин}$ ,  $b_{мин}$ . По отношению к решетке, у которой параметры в  $\sqrt{3}$  раз больше, они имеют гексагональные индексы, удовлетворяющие равенству  $h-k=3n$ . Однако и для рефлексов этого типа также существует некоторая неравноценность в отношении проявления в дифракционных картинках. Любые отклонения реальной структуры от идеальной модели, нарушающие дальний порядок в структурах, влияют на рефлексы, ослабляя их тем сильнее, чем больше индекс  $l$ . По этой причине интенсивности рефлексов 111 и 112, независимо от действия Лоренц-фактора, оказываются не пропорциональными  $F^2$ . Наконец, рефлексы с  $h-k \neq 3n$ , указывающие на увеличение в  $\sqrt{3}$  раз периодов  $a$ ,  $b$ , не только непропорционально слабее остальных, но и отличаются значительной диффузностью. В электронограммах от текстур  $\delta-FeOON$  практически виден только рефлекс 101, тогда как рефлексы 201, 121, на которых к тому же сильнее сказываются нарушения дальнего порядка, едва заметны, и то в наиболее благоприятных условиях. Кроме того, в электронограммах от текстур  $\delta-FeOON$ , снятых с достаточно большим углом наклона препарата, наблюдается рефлекс 001 ( $d \sim 4,5-4,6$  Å), правда, весьма диффузный, который невозможен для  $\delta'-FeOON$  (структура I), но вполне оправдан для  $\delta-FeOON$  и  $Fe(OH)_2$  (структуры II и III). Очень слабый рефлекс 001 зафиксировал Д. Дасгупта и в некоторых рентгеновских порошкограммах. Полученные авторами рентгеновские порошкограммы  $\delta-FeOON$  отличаются от таковых  $\delta'-FeOON$  большей четкостью и контрастностью рефлексов. Кроме того, в них фиксируется в виде слабого диффузного кольца рефлекс 001, замеченный Д. Дасгупта, а рефлекс 101 выявляется с трудом, как некоторое уплотнение фона в области значений  $d \sim 3,2$  Å.

Предлагаемая для  $\delta-FeOON$  структура с  $a=a_{мин}\sqrt{3}$  характеризуется упорядоченным, но неравномерным распределением атомов железа по октаэдрам. Поэтому для ее получения требуется достаточно высокая скорость реакции структурного преобразования  $Fe(OH)_2 \rightarrow \delta-FeOON$ , когда атомы железа не успевают распределиться (путем диффузии) равномерно в новой фазе. Напротив, возможная для  $\delta'-FeOON$  структура I с равномерным, но беспорядочным заселением железом половины всех октаэдров или частично и тетраэдров ( $a=a_{мин}$ ), может возникнуть при более медленной скорости указанной реакции.

В свете указанных структурных особенностей становятся понятными и особенности ИК-спектров дельта-гидроокислов железа.

Сходство ИК-спектров дельта-гидроокислов и ферригидрита можно объяснить тем, что вследствие статистического распределения атомов Fe по октаэдрам в структурах  $\delta$ -FeOОН и  $\delta'$ -FeOОН, как и в ферригидрите, могут возникнуть разнородные цепочки водородных связей. Следовательно, с ними особенности ИК-спектров у ферригидрита проявляются более четко, чем у  $\delta$ -FeOОН и  $\delta'$ -FeOОН. Сходство ИК-спектров не снижает принципиальных отличий структур ферригидрита и дельта-гидроокислов, которые определяются закономерностями и периодами повторяемости распределения атомов Fe по октаэдрическим позициям. ИК-спектры  $\delta$ -FeOОН (рис. 2, 1) и  $\delta'$ -FeOОН (рис. 2, 2, 3) однотипны. В спектре структурно менее упорядоченного  $\delta'$ -FeOОН (рис. 2, 3) полосы более интенсивны и четки. По-видимому, со снижением структурной упорядоченности становятся более обычными конечные цепочки водородных связей и увеличивается длина этих цепочек.

#### МЕССБАУЭРОВСКАЯ И ТЕРМОМАГНИТНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕЛЬТА-ГИДРООКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

Мессбауэровские измерения дельта-гидроокислов проводились на спектрометре ЯГРС-4 (источник  $\text{Co}^{57}$  в матрице хрома) при температурах комнатной и жидкого азота. Терромагнитные кривые снимались на вибрационном магнитометре. Исследовались температурные зависимости намагниченности насыщения  $\sigma_s$  и остаточной намагниченности насыщения  $\sigma_r$  в интервале от  $-196$  до  $+20^\circ\text{C}$ . Значения намагниченности насыщения измерялись в поле  $8,5$  кэ, так как для более крупных частиц насыщение достигалось уже при  $4$  кэ. Были изучены образцы синтезированных дельта-гидроокислов, отличающихся преимущественными размерами частиц  $50$ — $70$ ,  $70$ — $100$ ,  $200$ — $500$ ,  $700$ — $1500$  и более  $1500$  Å. Образцы подбирались по данным электронной микроскопии. В соответствии с картинами дифракции электронов первые три образца относятся к  $\delta'$ -FeOОН, а два последних (с частицами размером  $>700$  Å) — к  $\delta$ -FeOОН.

По Д. Кулгавчуку (Kulgawczuk, 1968),  $\delta$ -FeOОН при комнатной температуре является ферримагнетиком. Его мессбауэровские спектры (Dézi et al., 1967; Rossiter, Hodgson, 1965; Власов и др., 1970) характеризуются сверхтонким магнитным расщеплением или одиночным дублетом, который объяснен суперпарамагнитным состоянием частиц. Явление суперпарамагнетизма возникает при уменьшении размера частиц ферримагнетика и сохранении в них самопроизвольной намагниченности, когда средняя тепловая энергия  $kT$  становится сравнимой с энергией магнитной анизотропии  $K_{\text{эф}}V$  ( $K_{\text{эф}}$  — константа суммарной анизотропии,  $V$  — объем частицы), в связи с чем могут возникнуть тепловые флуктуации направления магнитного момента частицы относительно оси легкого намагничивания.

Характерной особенностью суперпарамагнитного состояния ферримагнетика в отличие от парамагнитного является возникновение в мессбауэровских спектрах линий сверхтонкой магнитной структуры при приложении внешнего магнитного поля или понижении температуры; при терромагнитных исследованиях наблюдается появление остаточной намагниченности при понижении температуры.

В мессбауэровских спектрах дельта-гидроокислов как при комнатной температуре (рис. 7), так и при температуре жидкого азота (рис. 8) по мере уменьшения размеров частиц наблюдается постепенный переход от сложных спектров с линиями магнитного сверхтонкого расщепления, характерного для магнитоупорядоченных систем, к квадрупольным дублетам. Так как по данным других исследований, образцы являются однофазными, то наличие дублета и линий магнитного расщепления связа-

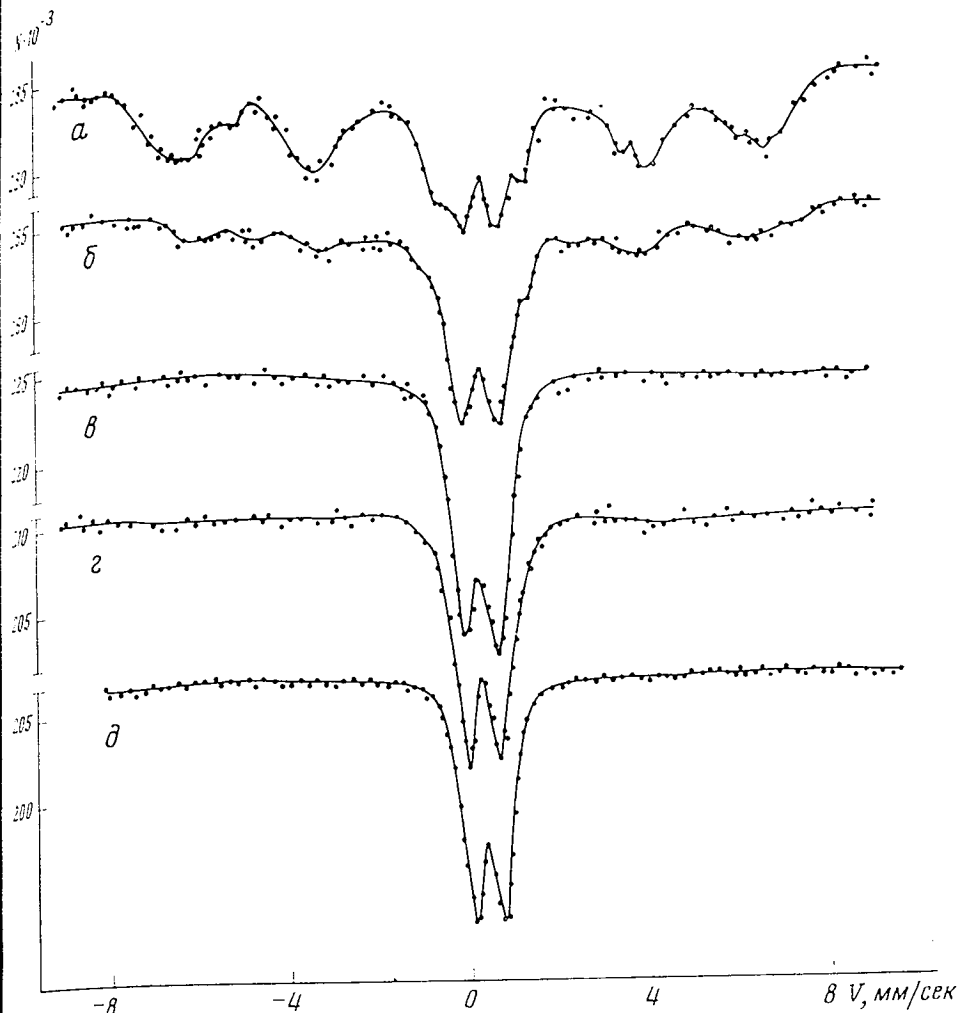


Рис. 7. Мессбауэровские спектры дельта-гидроокислов железа с различной величиной частиц ( $d_{\text{ср}}$ , Å), измеренные при  $20^\circ\text{C}$ : а — более  $1500$ , б —  $700$ — $1500$ , в —  $200$ — $500$ , г —  $60$ — $100$ , д —  $50$ — $70$  Å

но с наличием в одном образце частиц разного размера. Значительная ширина пиков шестилнейчатого спектра и расщепление отдельных пиков на два (рис. 7, а) указывают на две позиции, занимаемые ионами  $\text{Fe}^{2+}$  (с полями на ядрах  $419$  и  $385$  кэ), косвенное обменное взаимодействие между которыми приводит к ферримагнитному упорядочению.

Наличие ферримагнитного упорядочения в образцах  $\delta$ -FeOОН подтверждается необратимым характером перемагничивания, а также высокой намагниченностью насыщения (рис. 9, а) и наличием остаточной намагниченности (рис. 10, а).

Из данных, полученных мессбауэровским и терромагнитным методами, видно, что при комнатной температуре магнитный порядок обнаруживается у наиболее крупных частиц — размером  $1000$  Å и выше (рис. 7, а, б, рис. 10, а). С уменьшением размера частиц намагниченность насыщения уменьшается (от  $5,58$  до  $0,36$  гс·см<sup>3</sup>/г), исчезает остаточная намагниченность (рис. 10, б, в) и магнитное расщепление в мессбауэровских спектрах (рис. 7, в—д), что свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии наиболее мелких частиц дельта-гидроокислов.

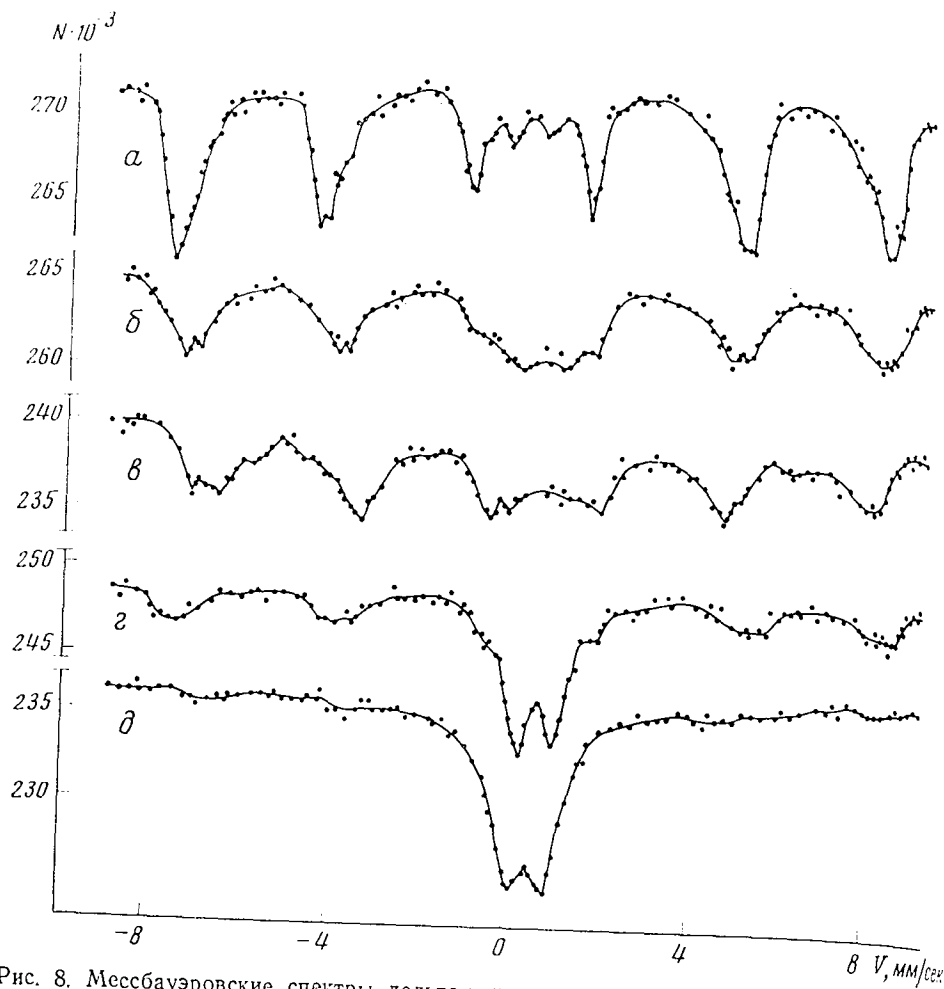


Рис. 8. Мессбауэровские спектры дельта-гидроокислов железа с различной величиной частиц ( $d_{ср}$ , Å), измеренные при  $-196^{\circ}\text{C}$ : а — более 1500, б — 700—1500, в — 200—500, г — 60—100, д — 50—70 Å

При понижении температуры от  $+20$  до  $-196^{\circ}\text{C}$  намагниченность насыщения всех исследуемых образцов значительно возрастает (рис. 9, а, б) и для наиболее крупных частиц достигает  $9,2 \text{ гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ .

Ферромагнитное упорядочение, по данным мессбауэровской спектроскопии (рис. 8) и наличию  $\sigma_{rs}$  (рис. 10, б), отмечается уже для частиц 200—500 Å, частицы менее 100 Å остаются суперпарамагнитными (рис. 8, г, д, рис. 10, в). Даже наложение поперечного магнитного поля в 25 кэ при мессбауэровских измерениях не приводит к магнитному порядку. Для его возникновения из-за малых размеров и низкой степени структурного совершенства частиц дельта-гидроокисла, очевидно, требуются дальнейшее понижение температуры и увеличение напряженности приложенного магнитного поля.

Для подтверждения установленной зависимости магнитных свойств от размера частиц было проведено измельчение одной из проб дельта-гидроокисла ультразвуком в течение 20 мин. В результате этого намагниченность насыщения и остаточная намагниченность уменьшились на 15—20% как при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ , так и при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ , а в мессбауэровских спектрах при комнатной температуре исчезли линии сверхтонкой магнитной структуры. Неполное исчезновение остаточной намагниченности можно объяснить присутствием незначительного количества ферромагнитных частиц дельта-гидроокисла, количество которых недостаточно для фиксации в мессбауэровских спектрах.

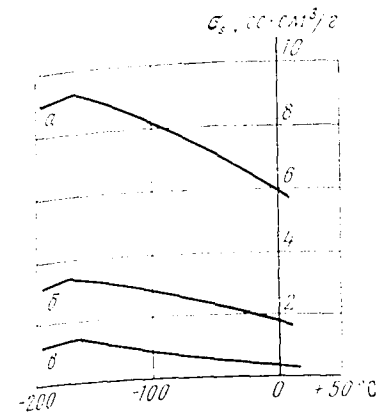


Рис. 9. Термомагнитные кривые намагниченности насыщения  $\sigma_s$  дельта-гидроокислов железа с различной величиной частиц ( $d_{ср}$ , Å): а — 700—1500, б — 200—500, в — 50—70 Å

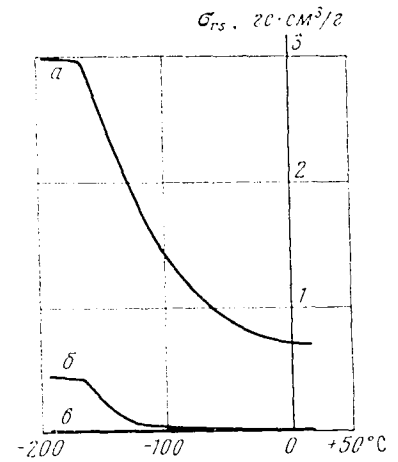


Рис. 10. Термомагнитные кривые остаточной намагниченности насыщения ( $\sigma_{rs}$ ) дельта-гидроокислов железа с различной величиной частиц ( $d_{ср}$ , Å): а — 700—1500, б — 200—500, в — 50—70 Å

Таким образом, при сопоставлении данных электронной микроскопии и микродифракции с оценкой степени магнитности ряда исследованных образцов дельта-гидроокислов железа методами мессбауэровской спектроскопии и термомагнитного анализа обнаруживается закономерная связь магнитных свойств и степени дисперсности частиц. При температуре  $-196^{\circ}\text{C}$  ферромагнитное упорядочение наступает у частиц величиной около 200 Å, а при комнатной температуре — лишь у частиц порядка 1000 Å. Ниже этих средних размеров при соответствующих температурах частицы ведут себя как суперпарамагнитные.

#### ОТЛИЧИЕ $\delta$ -FeOОН и $\delta'$ -FeOОН ОТ ДРУГИХ ГИДРООКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА

Практически для всех окислов и гидроокислов железа геометрически важной деталью структуры служат октаэдры, заселенные атомами железа. Кроме того, общей для некоторых из этих структур является плотная гексагональная упаковка О, ОН. Поэтому между параметрами решеток существуют определенные рациональные соотношения и в дифракционных картинах имеются рефлексы, относящиеся к близким значениям межплоскостных расстояний. При формальном использовании последних для диагностики фаз могут возникнуть затруднения, особенно при высокой дисперсности и плохой окристаллизованности вещества, когда рефлексы диффузные, а число их незначительно. Однако наиболее обычные окислы и гидроокислы железа представляют собой хорошо изученные вещества, которые даже по весьма ограниченному дифракционным данным могут быть диагностированы с достаточной определенностью. Для этого необходимо четко отделить друг от друга черты сходства и различия дифракционных картин, обусловленные соответствующими чертами сходства и различия кристаллических структур.

Общим для гётита ( $\alpha$ -FeOОН), лепидокрокита ( $\gamma$ -FeOОН),  $\delta$ -FeOОН,  $\delta'$ -FeOОН и ферригидрита является отражение со значением  $d$  около 1,5 Å, определяемое длиной ребра Fe-октаэдра ( $l=3,0$  Å), от которой зависит величина одного из параметров элементарных ячеек указанных фаз. От высоты основания Fe-октаэдра зависят величины других параметров элементарных ячеек и значение  $d=2,5$  Å, характерное для  $\alpha$ -FeOОН,  $\delta$ -FeOОН,  $\delta'$ -FeOОН и ферригидрита. В дифракционных картинах  $\gamma$ -FeOОН имеется рефлекс 130, отвечающий величине  $d=2,47$  Å,



по его нахождение в этой области значений  $d$  имеет частную, а не общую причину.

Период повторяемости в два слоя гексагональной плотной упаковки O, OH определяет присутствие в дифракционных картинах  $\alpha$ -FeOOH,  $\delta$ -FeOOH,  $\delta'$ -FeOOH и ферригидрита отражений при  $d \sim 2,2$  и  $1,7$  Å. Все указанные рефлексы мало чувствительны к нарушениям упорядоченности рассматриваемых структур, обусловленным главным образом вариациями в распределении атомов Fe по октаэдрам, поэтому они сохраняются и в дифракционных картинах плохо окристаллизованных образцов, несколько различаясь по относительным интенсивностям у соответствующих веществ. Вследствие этого диагностическое значение приобретают другие рефлексы, выражающие фундаментальные структурные отличия отдельных гидроокислов железа. Для гётита это рефлексы 110 ( $d=4,18$  Å) и 130 ( $d=2,69$  Å), для лепидокрокита — 020 ( $d=6,25$  Å, в электронограммах от текстур не наблюдается), 021 ( $d=3,29$  Å), 150, 002 ( $d=1,93$  Å). При высоком совершенстве структуры дифракционные картины названных минералов содержат множество других рефлексов, что резко отличает их от  $\delta$ -FeOOH и  $\delta'$ -FeOOH. Как отмечалось,  $\delta$ -FeOOH отличается от  $\delta'$ -FeOOH дополнительными рефлексами, главным образом 001 ( $d \sim 4,6$  Å) и 101 ( $d \sim 3,16$  Å).

Что касается разграничения  $\delta$ -FeOOH,  $\delta'$ -FeOOH и ферригидрита, то эта задача полностью решена Дж. Берналлом с сотрудниками (Bernal et al., 1952) и К. Тау и У. Брэдли (Towe, Bradley, 1967), убедительно доказавшими структурную самостоятельность  $\delta$ -FeOOH и искусственного аналога ферригидрита. Главным отличием ферригидрита является своеобразное заселение октаэдров атомами Fe по этажам гексагональной плотной упаковки O, OH, которым обусловлен период повторяемости структуры в четыре слоя этой упаковки, т. е. в 2 раза больший, чем у  $\delta$ -FeOOH. Дифракционно это должно выразиться в появлении дополнительных рефлексов между рефлексами, приведенными в табл. 3 для структуры I. Индексы  $l$  рефлексов, характерных и для структуры I, удваиваются, а дополнительные рефлексы имеют нечетные  $l$ . Практически рефлекс 101 ( $d=2,45$  Å) трудно отделим от рефлекса 100, а рефлекс 105 ( $d=1,52$  Å) попадает в область рефлекса 110. Четко и определенно выступает рефлекс 103 ( $d=1,97$  Å), который был интерпретирован К. Тау и У. Брэдли (Towe, Bradley, 1967) как основной показатель периода в четыре слоя упаковки O, OH, определяющего своеобразия изученной им фазы. Позднее (Чухров и др., 1973) была установлена идентичность ферригидрита этой фазе и представлена схема формирования его четырехслойной структуры в результате сочленения трехэтажных слоев октаэдров через промежуточные Fe-октаэдры. Степень заселения октаэдров ферригидрита по слоям плотнейшей упаковки характеризуется последовательностью дробей  $1/3-2/3-1/3-1/3-1/3-2/3-1/3$  и т. д. В отличие от ферригидрита двухслойные структуры  $\delta$ -FeOOH и  $\delta'$ -FeOOH характеризуются соответственно последовательностями  $1/3-2/3-1/3-2/3$  и т. д. и  $1/2-1/2-1/2-...$  (в последнем случае следует иметь в виду возможность упомянутого выше частичного перехода атомов Fe из октаэдров в тетраэдры).

Редко встречающийся акаганит ( $\beta$ -FeOOH) принадлежит к структурному типу голландита и дает дифракционные картины с большим числом четких отражений; они резко отличаются от дифракционных картин  $\delta'$ -FeOOH, в которых практически видны лишь четыре относительно диффузных кольцевых рефлекса ( $d \sim 2,54; 2,22; 1,70; 1,47$  Å). Даже акаганит с наиболее неупорядоченной структурой, у которого сохраняются только самые сильные рефлексы (110, 310, 211, 301, 411, 521, 002—112 ( $d=7,40; 3,32; 2,54; 2,28; 1,94; 1,63; 1,51-1,48$  Å)), легко отличается от  $\delta'$ -FeOOH.

## $\delta'$ -FeOOH КАК ГИПЕРГЕННЫЙ МИНЕРАЛ

Из экспериментальных данных следует, что образование  $\delta'$ -FeOOH вполне возможно в природе. Важнейшими предпосылками его возникновения следует считать: а) наличие соединений  $Fe^{2+}$  в растворах; б) их окислительная или слабоокислительная реакция; в) аэрация растворов, обеспечивающая быстрое окисление железа; г) невозможность развития Gallionella, Leptothrix, Toxothrix и экологически близких к ним железобактерий, которые осаждают железо в виде ферригидрита.  $\delta'$ -FeOOH обнаружен в морских железомарганцевых конкрециях и в оглеенных почвах.

### Морские железомарганцевые конкреции

Попытки выяснить форму нахождения железа в железомарганцевых конкрециях предпринимались различными исследователями. В. Бусер и А. Грютер (Buser, Grüter, 1956) установили в отдельных конкрециях, собранных экспедицией Муррея — Ренара в 1891 г., иголки гётита; те же авторы допускали, что железо входит в состав марганцевых минералов конкреций. Значительно позже использование мессбауэровской спектроскопии для определения минеральных форм железа в железомарганцевых конкрециях привело А. Хринкевича с соавторами (Hrynkievich et al., 1970) к заключению о нахождении в железомарганцевых конкрециях аморфной водной окиси железа, тогда как Дж. Гласби (Glasby, 1972) сделал вывод о наличии в них смесей гётита с лепидокрокитом или комбинаций окислов марганца с оксидами железа. Используя тот же метод, Г. Н. Гончаров и его соавторы (1973) высказали предположение о присутствии в изученной ими железомарганцевой конкреции со дна Тихого океана акаганита ( $\beta$ -FeOOH).

Авторами изучены окислы железа из железомарганцевых конкреций, любезно предоставленных П. Ф. Андрущенко (конкреции из Тихого океана), И. М. Варенцовым (из Балтийского моря), Т. И. Горшковой (из Карского моря), В. В. Калинин (из Белого моря).

Использование метода микродифракции электронов позволило во всех изученных железомарганцевых конкрециях установить  $\delta'$ -FeOOH, который, как правило, образует тонкие смеси с глинистыми частицами. Окраска этих смесей буроватая или желто-бурая, сложение землистое. Выделить чистый  $\delta'$ -FeOOH не представилось возможным. Его индивидуализированные выделения состоят из различных лишь в электронно-микроскопических препаратах пластинок с поперечником 0,1—0,4 мкм. Весьма обычны также смеси  $\delta'$ -FeOOH с гётитом. Данные дифракции электронов для  $\delta'$ -FeOOH изученных конкреций приведены в табл. 2. Они позволяют говорить об идентичности природного и синтезированного  $\delta'$ -FeOOH. Интенсивности рефлексов 101 ( $d=2,22$  Å) и 110 ( $d=1,47$  Å) несколько варьируют в одном и том же препарате, что может быть связано с вариацией соотношения пространственной и двумерной упорядоченности. Характерные для  $\delta'$ -FeOOH значения  $d$  близки к некоторым значениям  $d$  слоистых силикатов, однако их различия все же достаточно велики. Кроме того, в дифракционных картинах слоистых силикатов помимо рефлексов, отвечающих приведенным в табл. 2 межплоскостным расстояниям, имеются другие: интенсивный рефлекс 020 ( $d=4,5$  Å), рефлексы 001 (в порошковых рентгенограммах) и рефлексы  $hk\bar{l}$ , сгруппированные по эллипсам (в электронограммах от текстур). В электронном микроскопе, увеличив интенсивность электронного пучка, в гидроокислах железа можно вызвать специфические фазовые превращения  $\delta'$ -FeOOH, что не свойственно слоистым силикатам: при облучении препарата электронами  $\delta'$ -FeOOH переходит в юстит. Это превращение и дифракционные картины позволяют легко отличать  $\delta'$ -FeOOH от слоистых силикатов.

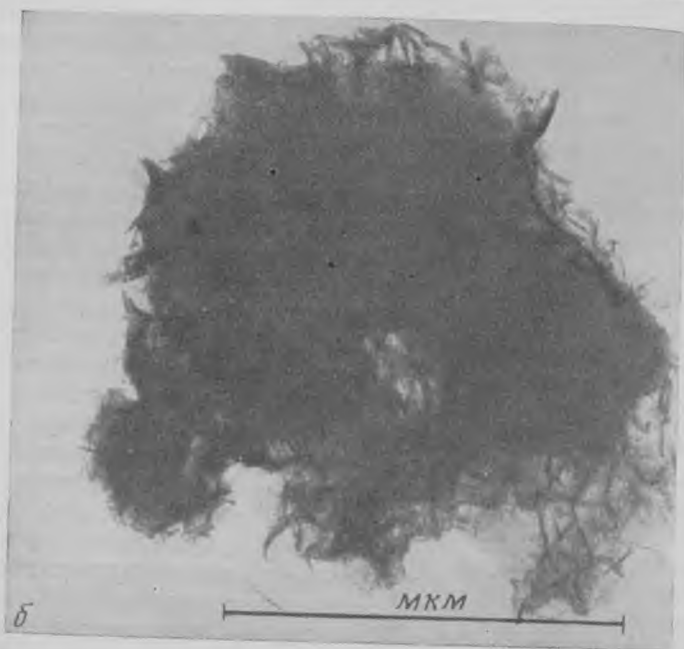
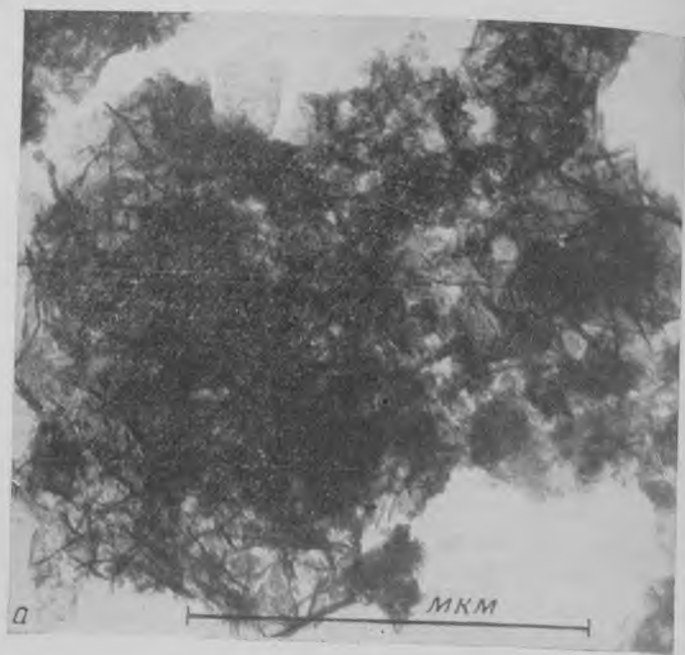


Рис. 11. Электронно-микроскопические фотографии ферроксигита из Балтийского (а), Белого (б) морей

Идентичность дифракционных картин дельта-гидроокисла из железомарганцевых конкреций и искусственного  $\delta'$ -FeOОН позволяет говорить о новом природном минерале, для которого по составу (Fe, O, OH) предлагается название «ферроксицит» (в английской транскрипции — ferroxihyite). Ниже приводятся данные о его выделениях в морских железомарганцевых конкрециях. Дифракционная характеристика  $\delta'$ -FeOОН из железомарганцевых конкреций приведена в табл. 2.

*Тихий океан.* Изученные конкреции взяты с глубины 4800 м. Форма их почти шарообразная, поперечник 1—2 см. Ядро представлено измененным вулканическим стеклом, внешняя зона обогащена желтовато-

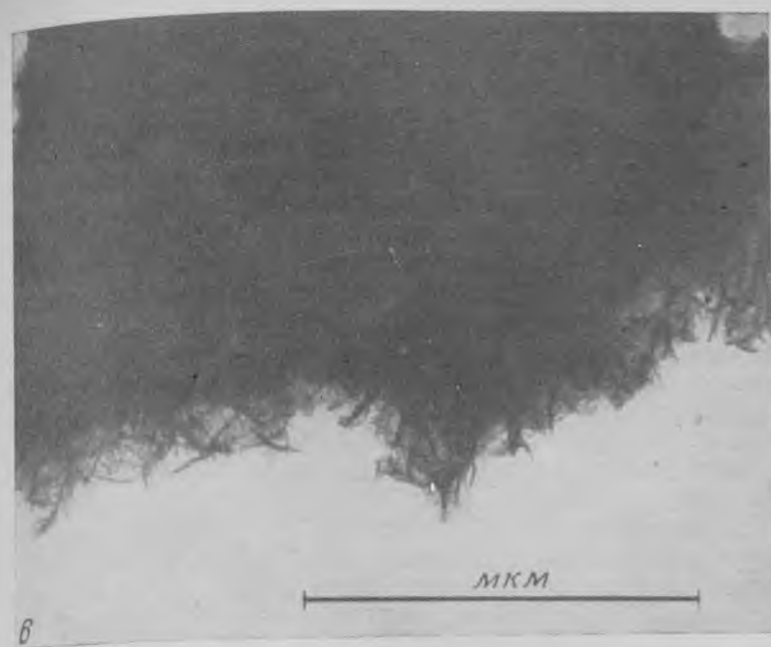


Рис. 11в. Электронно-микроскопическая фотография ферроксигита из Карского моря

бурым охристым веществом, в котором, как показало изучение электронно-микроскопических препаратов, главным минералом из группы окислов железа является ферроксицит; во внутренней части конкреций, где окислов железа значительно меньше, наблюдаются ферроксицит и гётит (рис. 3); наибольший поперечник их частиц — десятые доли микрона. Гётит обнаруживается в виде удлинённых частиц или неправильных скоплений кристалликов, размеры которых — десятые доли микрона. Судя по кольцевому характеру электрограмм, какая-либо преимущественная ориентировка кристалликов в агрегатах ферроксигита и гётита отсутствует. Ферроксицит наряду с гётитом обнаружен также в конкрециях из моря Банда с глубины 3374 м. На рис. 3 для сравнения приведены электронно-микроскопическая фотография и электрограмма от текстуры  $\delta'$ -FeOОН.

*Балтийское море.* Изученная плоская конкреция имеет концентрически-слоистое строение. Отдельные концентры обогащены буровато-желтым охристым веществом, в котором содержится ферроксицит (рис. 11, а).

*Белое море.* В распоряжении авторов были охристые желто-бурые продукты из железомарганцевых конкреций. В их электронно-микроскопических препаратах в повышенных количествах наблюдается ферроксицит (рис. 11, б).

*Карское море.* В плоских железомарганцевых конкрециях с поперечником до 10 см внешние компактные зоны ржаво-бурого цвета оказались относительно обогащенными ферроксицитом (рис. 11, в) и содержат небольшие количества гётита.

Для ферроксигита, содержащегося в железомарганцевой конкреции со дна Карского моря, с помощью электронного микроскопа получены следующие приближенные значения содержаний отдельных компонентов (%):  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 50$ ,  $\text{MnO} = 0,25$ ,  $\text{CaO} = 2,1$ ,  $\text{MgO} = 1,1$ ,  $\text{Cl} = 1,5$ .

Данные по синтезу искусственного аналога ферроксигита  $\delta'$ -FeOОН — и их кристаллохимическая интерпретация показывают, что образование этого минерала на дне моря может происходить лишь из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , т. е. при поступлении растворенных соединений закисного железа в морскую

воду, которая имеет щелочную реакцию. Практически единственным источником  $Fe^{2+}$  в придонной воде являются погребенные илы с тем или иным количеством органического вещества, в которых протекают восстановительные реакции и выделяется углекислота; при этом железо переходит в раствор в виде  $Fe(HCO_3)_2$ . Основы этой концепции были сформулированы С. В. Бруевичем еще в 1938 г. Существование в илах морей и океанов под верхним окислительным слоем нижнего восстановительного слоя не вызывает сомнений. Сначала происходит восстановление марганца, а затем железа; растворенные карбонатные соединения этих металлов диффузионно перемещаются в верхний слой ила. Результатом окисления железа в щелочной среде при отсутствии бактериальных и неорганических катализаторов является образование ферроксиита. Активность железобактерий типа *Gallionella* и *Leptothrix*, которая имеет следствием широкое распространение ферригидрита в отложениях железистых источников суши, возможна при температурах от 4 до 25°. В Тихом океане на глубинах, где образуются железомарганцевые конкреции, температура не превышает 2° и опускается до 0,1° (Панфилова, 1968). В Белом море, начиная с глубины 50—60 м, температура равна —1,4° (Бруевич, 1960). Отсутствие железобактерий или их реликтов в морских железомарганцевых конкрециях впервые установил Б. Л. Исаченко (1951). Помимо низких температур, развитие железобактерий в придонных илах морей, по-видимому, тормозится также щелочной реакцией морской воды.

Генетическое значение обнаружения ферроксиита в железомарганцевых конкрециях заключается в том, что представляется возможным объяснить накопление железа (и марганца) в железомарганцевых конкрециях окислением  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , поступающих из более глубоких частей слоя ила, а не отложением окислов  $Fe^{3+}$  наряду с окислами марганца из взвесей в морской воде. Поэтому при одинаковом содержании железа или марганца главным регулятором интенсивности образования железомарганцевых желваков на морском дне следует считать интенсивность проявления восстановительных процессов, которая в свою очередь зависит от содержания в илах органического вещества и его природы.

#### Оглеенные почвы

Ферроксиит впервые был обнаружен в желвачках поперечником до 5 мм из оглеенных почв района г. Коломыя в Предкарпатье.

В электронно-микроскопических препаратах, приготовленных из желвачков, ферроксиит представлен агрегатами очень мелких чешушек (рис. 12, а), дающих характерные дифракционные картины (табл. 2). В агрегатах ферроксиита имеются палочковидные частицы гётита, длина которых — несколько десятых долей микрона; аналогичные частицы обнаружены и в агрегатах синтезированного  $\delta'$ - $FeO(OH)$ . Гётит в электронно-микроскопических препаратах также слагает агрегаты частиц (рис. 12, б), дающие характерные для этого минерала дифракционные картины. В агрегатах гётита заключены чешуйки ферроксиита. Сходный характер имеют выделения ферроксиита, обнаруженные авторами в почвах Московской, Рязанской и Смоленской областей.

Образование ферроксиита в оглеенных почвах отражает чередование в них восстановительных и окислительных условий. Восстановление железа в периоды обводнения при  $pH > 5$  приводит к выпадению  $Fe(OH)_2$ ; иссушение с быстрой сменой восстановительных условий на окислительные имеет следствием топотактическое образование ферроксиита по гидрозаписи железа; при менее быстром окислении  $Fe^{2+}$  она превращается в лепидокрокит. Пониженные значения  $pH$ , исключая образование  $Fe(OH)_2$ , делают невозможным возникновение ферроксиита и лепидокрокита, вследствие чего окисление  $Fe^{2+}$  приводит к образованию гётита. Возможно, что последний частью представляет продукт превращения ферроксиита.

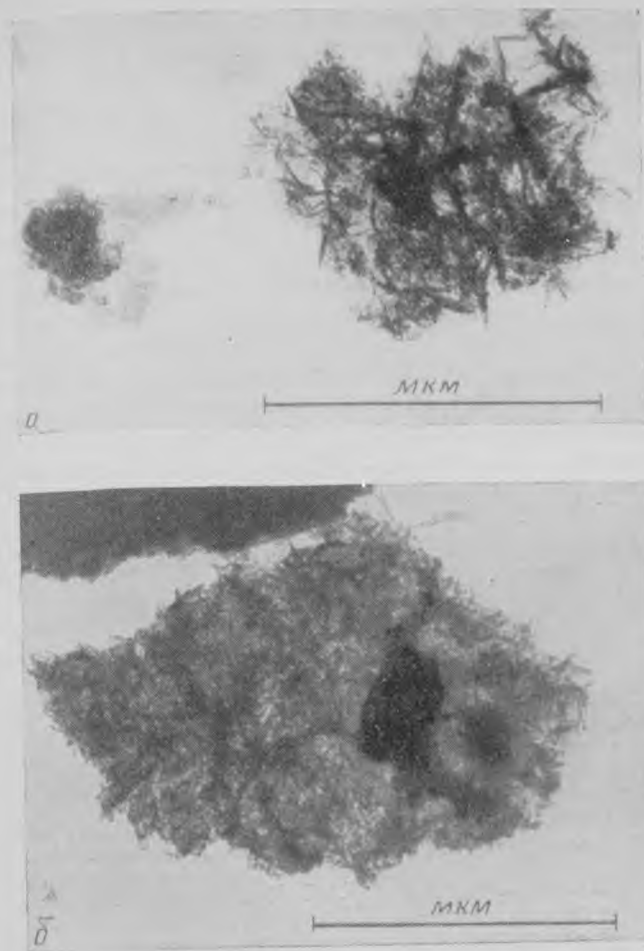


Рис. 12. Электронно-микроскопические фотографии гидроокислов железа из оглеенной почвы: а — ферроксиит, б — гётит

#### Выводы

В лабораторных условиях синтезированы при обычных температурах две модификации дельта-гидроокисла железа —  $\delta$ - $FeO(OH)$  и  $\delta'$ - $FeO(OH)$ . Структура, первоначально предложенная для  $\delta$ - $FeO(OH)$  (Dasgupta, 1961), согласуется с дифракционной картиной  $\delta'$ - $FeO(OH)$ ; ее особенностью является равномерное, но беспорядочное заселение железом половиной всех октаэдров или частично также отдельных тетраэдров. Для структуры  $\delta$ - $FeO(OH)$  характерно упорядоченное, но неравномерное распределение железа по октаэдрам и увеличение периода  $a$  в  $\sqrt{3}$  раз.

Как  $\delta$ - $FeO(OH)$ , так и  $\delta'$ - $FeO(OH)$  образуются топотактически при быстром течении абиогенных реакций окисления  $Fe^{2+}$  за счет  $Fe(OH)_2$ .  $\delta$ - $FeO(OH)$  возникает в тех случаях, когда окисление протекает особенно быстро; его образование в зоне гипергенеза маловероятно.  $\delta'$ - $FeO(OH)$  получен в лабораторных условиях в слабнокислых и щелочных растворах даже при их слабой аэрации. Природный  $\delta'$ - $FeO(OH)$ , для которого авторами предложено название «ферроксиит», обнаружен в виде желто-бурых земляных выделений в железомарганцевых конкрециях со дна Тихого океана, Балтийского, Белого и Карского морей, а также в оглеенных почвах.

Теоретический состав фероксигита из формулы  $\text{FeOOH} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  — 89,86%,  $\text{H}_2\text{O}$  — 10,14%. Теоретический уд. вес — 4,20,  $z=1$ . Сингония — гексагональная;  $a=2,93$ ,  $c=4,60$  Å.

Структура фероксигита идентична структуре  $\delta'$ - $\text{FeOOH}$ . Она представляет гексагональную упаковку O, OH с беспорядочным заселением железом половины всех октаэдров структуры; не исключено, что очень небольшая часть его находится не в октаэдрах, а в тетраэдрах.

На дне морей и океанов образование фероксигита связано с быстрым окислением железа, поступающего в виде бикарбоната из слоя ила, в котором, благодаря наличию небольших количеств органического вещества, протекают восстановительные реакции и генерируется углекислота. В морской воде сначала образуется  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; окисление  $\text{Fe}^{2+}$  кислородом морской воды (топотактическая реакция) приводит к образованию фероксигита. Аналогично происхождение фероксигита в желваках водных окислов железа из оглеенной почвы.

Фероксигит представляет неустойчивый водный окисел железа, который, по-видимому, самопроизвольно переходит в гётит — устойчивую модификацию  $\text{FeOOH}$ .

Образцы фероксигита будут переданы в Минералогический музей АН СССР им. Ферсмана.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бруевич С. В. Окислительно-восстановительный потенциал и pH осадков Баренцева и Карского морей. Докл. АН СССР, т. 19, № 8, 1938.
- Бруевич С. В. Гидрохимическое исследование Карского моря. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, т. 42, 1960.
- Власов А. Я., Лосева Г. В., Макаров Е. Ф., Мурашко Н. В., Петухов Е. П., Полянский В. А. Изучение температурного превращения  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  в  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции. Физ. твердого тела, т. 12, № 5, 1970.
- Гончаров Г. Н., Калямин А. В., Лурье Б. Г. Исследование железомарганцевой минерации из Тихого океана. Докл. АН СССР, т. 202, № 3, 1973.
- Исаченко Б. Л. Микробиологическая характеристика грунтов и воды Карского моря. Избр. тр., т. 1, Изд-во АН СССР, М., 1951.
- Панфилова С. Г. Температура вод Тихого океана. В сб. «Тихий океан. Гидрология Тихого океана». «Наука», 1968.
- Чухров Ф. В., Звезгин Б. Б., Горшков А. Н., Ермилова Л. П., Балашова В. В. О ферригидрите. Изв. АН СССР. Сер. геол., № 4, 1973.
- Bernal I. D., Dasgupta D. R., Mackay A. L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. Clay Mineral Bull., v. 4, № 21, 1952.
- Buser W., Grütter A. Über die Natur der Manganknollen. Schweizer. Min. Petr. Mitt., Bd. 36, 1956.
- Dasgupta D. R. Topotactic transformations in iron oxides and hydroxides. Ind. J. Phys., vol. 35, № 7, 1961.
- Dézi I., Keszthelyi L., Kulgawczuk D., Molnar E., Eissa N. A. Mössbauer study of  $\beta$ - and  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  and their desintegration products. Phys. Stat. Solid., vol. 22, № 1, 1967.
- Feitknecht W. Über die Oxidation von festen Hydroxydverbindungen des Eisens in wässrigen Lösungen. Z. Electrochem., Bd. 63, № 1, 1959.
- Glasby G. P. The nature of the iron oxide phase of marine manganese nodules. New Zealand J. Sci., vol. 15, June, 1972.
- Glemser O., Gwinner E. Über eine neue ferromagnetische Modifikation des Eisens (III)-oxydes. Z. anorg. chem., Bd 240, 1939.
- Hryniewicz A. Z., Sawicka B. D., Sawicki J. A. The Mössbauer effect in the Pacific ocean Fe-Mn-nodules. Institut Fys. Jadrow. w Krakowie, Rep. № 716/PL/PS. 1970.
- Kulgawczuk D. S., Obuszko Z., Szylula A. Susceptibility and magnetization of  $\beta$ - and  $\delta$ - $\text{FeOOH}$ . Phys. Stat. Sol., vol. 26, № 1, 1968.
- Rossiter M. J., Hodgson A. E. M. A Mössbauer study of ferric oxy-hydroxide. J. Inorg. and Nucl. Chem., vol. 27, № 1, 1965.
- Towe K. M., Bradley W. F. Mineralogical constitution of colloidal «hydrated ferric oxides». J. Coll. and Interface Sci., vol. 24, № 3, 1967.