

Б. П. КРОТОВ

ВЫДЕЛЕНИЕ ГИДРООКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ОЗЕРАХ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 16 I 1950)

Присутствие железных руд с различным содержанием марганца во многих озерах в северных частях Европы было установлено очень давно. Описание условий залегания их, а именно постоянное нахождение их в прибрежной мелководной зоне, а также на небольшой глубине, имеется во многих работах и даже вошло в руководство по минералогии XVIII века. Однако условия совместного нахождения марганца в озерах Северной Европы остались до сих пор недостаточно выясненными.

А. Д. Архангельский и Е. В. Копченова (^{1, 3}) во время работ по геохимическому изучению железных руд СССР ставили количество и характер примеси в них (марганец и другие элементы) в связь с физико-химическими условиями среды в озерах и геологическим строением района. Но так как они не учитывали значения концентрации водородных ионов в среде, причины столь сильных колебаний в содержании железа и марганца в рудах остались не вскрытыми. Архангельский и Копченова уделили большое внимание современным озерным рудам, справедливо считая, что изучение их состава и условий образования является ключом к пониманию происхождения и состава руд аналогичных месторождений более древних периодов. По тем же основаниям в Академии наук СССР были поставлены комплексные исследования месторождений озерных руд. Результаты исследований условий выделения железа и марганца в озерах излагаются в данной работе.

В Институте геологических наук АН СССР были микроскопически изучены образцы озерных руд, собранные в разных озерах и полученные из Минералогического музея АН СССР. Все они представляют концентрические скорлуповатого строения и разной формы в песке и иле, состоящие из правильно повторяющихся серий концентров гидроокиси железа, гидроокиси марганца и иногда лептохлорита, мощностью от 0,04 до 0,75 мм. Такое строение определенно указывает на последовательную смену выделения этих соединений и может иметь причиной последовательное изменение во времени физико-химического характера среды в озерах. Валовые химические анализы руды озер показали колебания в них Fe_2O_3 от 11,01 до 68,38%, MnO от 0,39 до 38,68% и MnO_2 до 53,67%. Одновременно были поставлены химические исследования воды ряда озер в разные месяцы года и физико-химического характера среды в них* в лаборатории озероведения АН СССР Н. Н. Семеновичем (типичные анализы см. в табл. 1) и в

* Вместе с тем одновременно производилось изучение деятельности железобактерий; результаты этих работ здесь не разбираются.

Таблица 1

Время взятия пробы	Место взятия пробы	Характер грунта	t, °C	pH	Кислород		CO ₂ мг/л	HCO ₃ мг/л	Fe общ. мг/л	Mn мг/л
					мг/л	% насыщ.				
18 VII 1947	Урез воды	Песок	19,9	7,4	9,66	103	1,7	—	—	—
	В удалении от берега у поверхности воды		19,7	7,3	9,66	102	1,5	—	—	—
	На глубине 4,5 м	Песок с рудой	18,8	7,1	8,21	85	2,5	26,2	0,11	—
	В середине озера у поверхности		19,6	7,4	—	—	—	—	—	—
	На глубине 7,5 м	Ил	18,46	6,9	7,46	77	3,7	—	0,03	—
6 VIII	Середина озера у поверхности		23,0	8,9	11,83	14	0,0	28,9	0,00	0,00
	На глубине 3 м		18,8	7,3	8,35	87	1,3	28,9	0,00	0,00
	На глубине 10 м	Ил	17,98	7,1	6,92	71	5	31,1	0,04	0,2
	На глубине 10,3 м		17,7	7,0	6,45	66	6,7	33,3	0,17	0,18
8 VIII	Середина озера у поверхности		20,3	8,1	9,97	107	—	28,9	0,00	—
	На глубине 7 м		18,52	7,1	8,06	83	2,5	28,9	0,00	—
	На глубине 10,5 м	Ил	17,38	6,9	3,22	32	8,0	36,9	0,21	0,13
	На глубине 11 м		17,38	6,9	3,06	31	12,3	40,9	0,70	0,06
13 VIII	У уреза воды 60 м от берега, поверхность	Песок	—	8,7	—	—	—	—	следы	—
	На глубине 7,3 м	Песок с рудой	—	8,5	—	—	—	—	»	—
			—	6,8	—	—	—	—	0,20	—
	На расстоянии 200 м на поверхности		—	8,5	—	—	—	—	следы	—
	На глубине 11 м в 10 см от дна	Ил	—	6,8	—	—	—	—	1,82	—
24 IX	Середина озера у поверхности		13,7	7,2	8,67	81,7	—	28,9	0,6	—
	На глубине 9 м	Ил	13,68	7,2	8,61	81,2	—	28,9	0,6	—
	На глубине 9,9 м		13,67	7,2	8,44	79,6	—	28,9	0,22	—
10 III 1948	Середина озера у поверхности		0,29	7,0	13,01	89	—	—	—	—
	На глубине 7,5 м	Ил с рудой	1,46	6,9	11,14	82	—	—	0,4	1,39
13 III	Середина озера у поверхности		0,4	7,0	13,65	94	—	—	0,00	—
	На глубине 10,5	Темно-серый ил	3,16	6,6	4,16	31	—	—	1,01	—

Института геологических наук автором (полученные типичные анализы см. в табл. 2).

Разбор данных табл. 1 показывает, что в озерах в начале лета наблюдается стратификация воды, вследствие ее нагревания и насыщения кислородом сверху на глубину нескольких метров, проявляющаяся в правильном и постепенном падении температуры, pH и содержания кислорода в воде озер с глубиной. В августе, во время цветения воды, происходят явления фотосинтеза, сопровождающиеся сильным повышением щелочности в верхнем слое воды, в более же глубоких частях озер вода сохраняет кислый характер. Временами в августе, благодаря перемешиванию воды действием ветра, и в сентябре вследствие понижения тем-

Таблица 2

Результаты анализов воды озер, проведенные в Институте геологических наук АН СССР (аналитик П. С. Лазаревич)

Время взятия пробы	Место взятия пробы	рН	t, °С		СО ₂ своб. мг/л	СО ₂ агресс. мг/л	Окисляем.	Содержание кислорода		Fe'''	Mn..
			воз- духа	воды				в мг/л	% насыщ.		
31 VII 1948	В открытом озе- ре у поверх- ности над илом без руды	7,25	15	19	2,2	11,0	7,20	9,21	96,63	0,00	
	На глубине 3—5 м над рудой . . .	7,1	15	17,5	2,2	11,0	7,2	8,8	90,33	0,00	
	На глубине 5 м над илом с ру- дой	7,2	15	17,5	2,2	11,0	5,6	8,8	89,52	следы	
	На глубине 7 м над илом без руды	7,25	15	17	2,2	11,0	6,64	8,8	88,62	»	0,5
27 VIII	В заливе озера у поверхности воды	7,2	15	17	4,4	8,8	6,80	9,28	93,45	»	следы
	На глубине 1,5 м над илом с пес- ком	7,2		17	3,3	9,9	6,32	8,07	81,26	»	0,35
	На глубине 2,5 м над илом	7,35		16	3,3	9,9	6,16	9,02	89,07	»	0,00

Примечания. 1. Во всех пробах СО₂'' отсутствует, НСО₃' 30,5, щелочность 0,5, содержание Fe'' 0,00.

2. Пробы взяты при сильном ветре.

температуры воздуха и охлаждения верхнего слоя воды, на всю глубину воды устанавливаются одинаковая температура, содержание кислорода, слабо щелочной рН среды (см. табл. 2). Вследствие этих изменений условий среды в воде озер в начале лета при кислом рН среды, благодаря насыщению кислородом прибрежной зоны воды и верхней части всего слоя воды, возникают условия, вызывающие выделение здесь имеющегося в растворе закисного железа. Поздним летом, во время цветения воды, при тихой погоде среда в этих же местах становится сильно щелочной (рН до 9,5), что обуславливает выделение гидроокислов марганца и сохранение в кислой среде в глубоких частях озера некоторого количества Fe и Mn в растворе. Наконец, в сентябре, а временами при сильном ветре и в июле, благодаря перемешиванию создаются условия, когда во всем слое присутствует немного железа и марганца. Зимой подо льдом вода имеет нейтральный рН у поверхности и слабо кислый рН в более глубоких частях. В верхней части слоя она почти насыщена кислородом и только в самых глубоких местах количество его невелико. При таких условиях железо в верхней части отсутствует, но имеется внизу. Марганец присутствует в растворе в нижних частях слоя воды, причем количество его более высоко над рудой, чем над илом.

Мы видим, что в воде озер физико-химический характер среды неоднороден в вертикальном направлении и изменяется в разное время года. Изменения физико-химического характера среды вызывают сезонные изменения состава вод и сезонную смену выделения вещества из смешанных растворов. Этим объясняется и возникновение концентрически скорлуповатого строения выделений озерной руды, чаще всего из

концентров гидроокиси железа и марганца. Таким образом, бедность верхнего слоя озерной воды летом растворенным железом, а временами и марганцем, есть прямое следствие непрерывного осаждения железа. В тех местах, где вода летом у берегов или на глубине является слабо щелочной (рН около 7,2—7,4), вследствие цветения или вследствие осеннего перемешивания⁽²⁾, наступают благоприятные условия для выделения лептохлоритов, которые образуют отдельные концентры среди концентров гидроокиси железа и гидроокиси марганца, или скоплений серовато-зеленого (I) и песчанистого зеленого (II) илов, расположенных несколько глубже зоны руд.

Химический состав илов таков (в %): I. SiO₂ 31,91; TiO₂ 0,13; Al₂O₃ 5,5; Fe₂O₃ 20,17; MnO 6,70; MgO 3,31; CaO 1,56; H₂O⁻ 10,31; H₂O⁺ 6,61; орг. веш. 4,88; CO₂ 0,51, Σ 99,59.

II. SiO₂ 70,45; Al₂O₃ 13,67; TiO₂ 0,51; Fe₂O₃ 2,71; FeO 2,0; CaO 2,06; MgO 1,61; MnO 0,68; K₂O + Na₂O 4,33; H₂O⁺ 1,08; H₂O⁻ 1,07; CO₂ 0,11; C 0,20; Σ 99,98.

Из данных о физико-химическом характере среды в озерах и об его изменениях в разные месяцы года ясно видно, что гидроокислы железа и марганца, выпадающие в разное время года на мелких местах вдоль берегов озер, вдоль островов и на отмелях, находятся все время в богатой кислородом зоне, что обуславливает сохранение гидроокислов железа в осадках. Гидроокислы марганца, выпавшие в этих местах во время цветения воды, сохраняются в осадке, повидимому, благодаря их покрытию новым слоем гидроокиси железа, предохраняющим гидроокислы марганца от обратного перехода в раствор в более кислой среде поздней осенью и зимой. В более глубоких же частях озер выпадающие гидроокислы железа и марганца переходят обратно в раствор и тем самым обуславливают видимую картину приурочивания выделения руды к берегам озер.

Однако в прибрежной зоне озер в средних широтах местами накапливается значительное количество гниющего органического вещества, вызывающего кислый характер среды при дефиците кислорода и вместе с тем отсутствие здесь озерной руды. В мелких озерах, бедных органическим веществом, в средних широтах кислородная зона распространяется на всю глубину воды и потому руда может развиваться на всей площади озер. Наоборот, в мелких озерах, богатых органической жизнью, на всей поверхности дна имеется дефицит кислорода, что и является причиной отсутствия осадков руды в них. В более глубоких частях озер и в более глубоких озерах развивается кислая восстановительная среда, в которой при повышенном давлении H₂S и CO₂ образуются сернистые и карбонатные соединения железа. Условия их выделения и сохранения пока еще не изучены. Таким образом, типы руд и их локализация в озерах зависят от физико-химического характера среды и ее сезонных изменений в них.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Архангельский и Е. В. Копченова, Тр. [Ин-та геол. и минер., в. 2 (1935)]. ² Г. И. Бушинский, Бюлл. МОИП, 21 (3) (1946). ³ Е. В. Копченова, Тр. Ин-та геол. и минер., в. 3 (1934).