

Б. П. КРОТОВ

**О РАЗДЕЛЕНИИ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА  
ПРИ ВЫПАДЕНИИ ИЗ РАСТВОРА В ВОДНЫХ БАССЕЙНАХ**

*(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 28 III 1951)*

Основные начала учения о разделении механически увлекаемых и химически растворенных веществ и, в частности, железа и марганца по пути движения потоков на суше и затем в море впервые обосновал Гольдшмидт (3). Основываясь на мнении Фогта (14), он считал, что в окислительных условиях марганец, как труднее окисляющийся, дольше остается в растворе и выпадает позднее. Благодаря этому из смешанных растворов происходит раздельное выпадение железа и марганца, приводящее к образованию самостоятельных месторождений этих металлов.

Идеи Гольдшмидта нашли дальнейшее развитие в работах (13, 6, 9, 12). А. Е. Ферман геохимически обосновал процесс разделения железа, марганца и алюминия, притекающих в смешанном растворе в море. Он считал, что в зависимости от окислительного или восстановительного характера среды последовательность выделения этих трех элементов меняется и происходит в первом случае в порядке  $Mn^{+++} - Fe^{++} - Al$ , а во втором  $Al - Fe^{++} - Mn^{++}$ . Различная стойкость против окисления обуславливает разрыв между местом выделения марганца, с одной стороны, и железа и алюминия, с другой.

Н. М. Страхов на основании анализа свойств этих трех элементов полагал, что разная устойчивость их против окисления должна вызывать их выпадение из притекающих смешанных растворов бикарбонатов по направлению от берега моря вглубь в последовательности единого ряда  $Al - Fe - Mn$ . Разница в свойствах обуславливает появление постепенных переходов между бокситами и железными рудами, с одной стороны, и между железными и марганцевыми рудами, с другой, и вместе с тем отсутствие переходов между бокситами и марганцевыми рудами (это правило даже введено им в учебное пособие).

Из разбора предпосылок для вывода указанных выше рядов последовательности выпадения в осадок  $Fe^{++}$ ,  $Mn^{++}$  и  $Al$  ясно видно, что не были достаточно полно учтены свойства элементов и, в частности, марганца, выпадающего в осадок в кислородной среде при значительно повышенном рН среды, и не был принят во внимание характер самой среды в водных бассейнах.

Ввиду большого научного и практического значения решения этого вопроса и имеющегося в настоящее время разнобоя во взглядах были собраны более полные сведения о свойствах, условиях выделения и устойчивости выделяющихся гидроокислов  $Fe$ ,  $Al$  и  $Mn$  в разных условиях среды, а также данные о физико-химическом характере среды в разных бассейнах, где происходит выпадение гидроокислов этих элементов.

Согласно Х. Бриттону (1), гидроокись железа начинает выделяться (опалесцирует) при рН 2,3, коагулирует при рН 6,6, но продолжает выделяться и устойчива в осадке и при большей величине рН среды. По данным Бриттона и Магистада, гидроокись алюминия опалесцирует при рН 4,14, коагулирует при рН 6,5—6,8. При рН более 7,5 выделившийся глинозем начинает растворяться, а именно, по Магистаду, 2 части на миллион; при рН 8,35—8,4 части на миллион, а при рН 8,95—34,6 части на миллион. Согласно Бриттону, выделение закиси марганца в окислительной среде происходит при рН 8,4—8,85. При дальнейшем воздействии кислорода  $Mn^{2+}$  переходит в  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Выделение карбоната марганца начинается в восстановительных условиях при рН 8,68.

Таким образом, три разбираемых элемента по рН среды начала их выделения образуют ряд  $Fe - Al - Mn$ , но полная коагуляция  $Al(OH)_3$  и  $Fe(OH)_3$  происходит приблизительно при одинаковом рН среды. Отсюда следует, что представления Фогта (14) о большей стойкости марганца против окисления по сравнению с железом и об его большей миграционной способности в потоках и морях в окислительной среде без учета величины ее рН неправильны. Вместе с тем, отпадает и обоснование для установления последовательности выделения алюминия, железа и марганца в порядке единого ряда.

Однако выделяющиеся в потоках, озерах и морях гидроокислы железа и марганца, механически опускаясь на дно, входят в состав илов, где они смешиваются с механическими осадками и органическими остатками. В более глубоких зонах илов и в более глубоких частях бассейнов при недостатке кислорода происходит восстановление высших окислов железа и марганца, переход их в раствор и диффундирование в верхнюю часть ила, где кислорода больше или даже имеется полное насыщение им. Здесь в зависимости от содержания кислорода и рН среды может происходить или миграция восстановленных окислов железа и марганца в воды бассейна или их выпадение вновь в верхней части ила. О ходе процессов в илах судят по окислительно-восстановительному потенциалу в илах.

Рассмотрим имеющиеся данные о физико-химических условиях среды в озерах и морях для выяснения возможности представления об их постепенном изменении по мере удаления от берега в глубь бассейнов, которое могло бы обусловить последовательное в этом направлении выпадение гидроокислов  $Al$ ,  $Fe$  и  $Mn$  из притекающих смешанных растворов.

Как выяснилось при изучении генезиса озерных руд (6), в природе существуют три типа озер с различным характером среды: 1) с постоянно кислой средой, 2) с постоянно щелочной средой и 3) с сезонными изменениями характера среды из почти нейтральной в щелочную.

Третий тип озер подробно изучался в Московской обл. С. Н. Скадовским (11), А. В. Румянцевым (10), С. И. Кузнецовым и С. Н. Дуплаковым (7) и в Карелии — экспедицией АН СССР. В них рН среды осенью, зимой и весной около 7, а летом во время цветения синезеленых и размножения диатомовых водорослей повышается до 8,5—9,5. В вертикальном направлении температура, содержание кислорода и рН среды в них падают, причем рН уменьшается у дна до 6,6—6,8. В более глубоких местах над илом и в илу развивается восстановительная среда. В этих условиях летом в озере происходит выделение гидроокислов железа и марганца, которые накаплиются вдоль берегов. В глубоких местах оседающие коллоидальные частицы гидроокислов железа и марганца восстанавливаются и переходят обратно в раствор или выделяются в виде сульфидов или карбонатов. Наличие окислительных и восстановительных процессов на различной глубине в донных отложениях озер изучали в озерах Московской обл. Г. С. Карзинкин, С. И. Кузнецов и З. И. Кузнецова (4) и Е. И. Соколова в озерах Карелии путем определения  $gH$  и  $eH$  среды в илах и в рудных осадках, на разной глубине от поверхно-

сти. Установлено, что в глубоких частях озер  $eH$  имеет отрицательную величину, а в мелких местах — положительную. Это означает, что в первом случае происходят восстановительные, а во втором случае окислительные процессы.

Характер среды указывает на возможность выделения у берегов гидратов глинозема во все сезоны года, кроме лета, но летом, при высоком  $pH$  они должны переходить обратно в раствор. В итоге у берегов озер этого типа происходит только накопление гидроокислов железа и марганца.

Озера с постоянно кислой средой — это заболоченные озера. По имеющимся, хотя и недостаточным данным <sup>(11)</sup>, вдоль берегов в таких озерах среда слабо кислая и окислительная, а на глубине кислая ( $pH$  падает до 3,2—3,8) и восстановительная. По характеру среды в них у берегов могут выделяться гидроокислы железа и, возможно, гидроокислы алюминия, но марганец не выпадает. На такие условия образования гидратов глинозема указывает также и присутствие в некоторых месторождениях бокситов (Вагановское) пропластков глин болотного типа.

Озера с постоянно щелочной средой, где  $pH$  около 8, почти не изучены.

Отсюда следует, что озера по характеру среды и осадков в них явно делятся на две группы: 1) с осадками гидроокислов железа и алюминия и 2) с осадками гидроокислов железа и марганца.

Имеющиеся в литературе данные о физико-химическом характере среды в океанах свидетельствуют согласно о наличии в них щелочной среды с  $pH$  около 8 у поверхности и о полном насыщении воды кислородом. Содержание кислорода и  $pH$  среды медленно падают вглубь, где  $pH$  опускается до 7,87 <sup>(15)</sup>.

В морях типа Черного моря на глубинах, зараженных сероводородом,  $pH$  спускается до 7,26 <sup>(5)</sup>, но вместе с тем среда там является резко восстановительной. В ряде мест в океанах и морях по летам происходит быстрое размножение диатомовых водорослей, обуславливающих повышение  $pH$  среды до 8,51, но в остальные сезоны года  $pH$  понижается до обычной величины. Летом в таких местах происходит выделение из раствора гидрата закиси марганца, переходящего затем в гидрат окиси <sup>(6)</sup>. Гидроокислы железа при этих условиях среды выделяются из воды круглый год. С. В. Бруевич <sup>(2)</sup> установил в илах Баренцева моря наличие двух зон — серого ила на глубине и коричневого ила сверху. Определение  $pH$  и  $eH$  в этих илах позволило установить, что в сером илу при недостатке кислорода идут восстановительные процессы, вызывающие миграцию бикарбонатов железа и марганца в зону коричневого ила, где они вновь окисляются и выпадают, по видимому, в связи с повышением  $pH$  в переходном слое, как следствие подщелачивающего эффекта при восстановлении высших окислов марганца в двухвалентную форму. Этот процесс обуславливает сохранение осадков высших окислов марганца на дне. Таким образом, вдоль открытых берегов и вдали от них в океанах, судя по характеру среды, может происходить только выделение и сохранение в осадке гидроокислов железа и марганца, как и в озерах с сезонными изменениями  $pH$  среды.

Иначе обстоит дело в мелководных заливах морей с большим количеством растительных и животных остатков на дне. Здесь ввиду гниения органического вещества  $pH$  среды будет кислым, в более глубоких частях среда будет восстановительная, и вода содержит в растворе гуминовую и угольную кислоты, много  $CO_2$  и  $H_2S$  <sup>(5)</sup>. Здесь возникают месторождения углей. На связь месторождений бокситов, углей и каолинов указывал еще Л. В. Пустовалов <sup>(9)</sup>.

Таким образом, имеющиеся сведения о физико-химическом характере среды в озерах и морях указывают на отсутствие в них фаций, где происходит постепенное увеличение  $pH$  среды от берега в глубь бассей-

нов при достаточном насыщении воды кислородом, которое допускало бы возможность представления о последовательной смене осадков гидроокислов алюминия осадками гидроокислов железа и затем марганца в глубь бассейнов.

Наоборот, химические свойства разбираемых элементов и физико-химические условия среды в озерных и морских бассейнах находятся в полном соответствии с наблюдаемыми в природе парагенетическими отношениями этих элементов и их месторождений; они встречаются одновременно в разных местах закономерными парами Al — Fe и Fe — Mn в строго определенных физико-химических условиях среды в бассейнах. Таким образом, отмеченный еще А. Е. Ферсманом разрыв между осадками Al и Fe, с одной стороны, и Mn, с другой, имеет свою действительную причину в величине рН среды в бассейнах, в которых происходит их выделение из смешанных растворов.

Поступило  
27 III 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Х. Т. С. Бриттон, Водородные ионы, 1936. <sup>2</sup> С. В. Бруевич, Проблемы Арктики, **3** (1943). <sup>3</sup> V. M. Goldschmidt, Metallwirtschaft, **10**, № 14 (1931). <sup>4</sup> Г. С. Карзинкин, С. И. Кузнецов и З. И. Кузнецова, Тр. Гидробиол. ст. на Глубоком озере, **6**, в. 5 (1930). <sup>5</sup> М. В. Кленова, Геология моря, 1948. <sup>6</sup> Б. П. Кротов, ДАН, **71**, № 3 (1950); **71**, № 5 (1950); **77**, № 1 (1951); Зап. Русск. мин. об-ва, **72**, № 1 (1943). <sup>7</sup> С. И. Кузнецов и С. Н. Дуплаков, Русск. гидробиол. журн., **2**, № 8—10 (1923). <sup>8</sup> O. S. Magistad, Soil Sci., **20**, No. 3 (1925). <sup>9</sup> Л. В. Пустановалов, Петрография осадочных пород, **1—2**, 1940. <sup>10</sup> A. W. Rumjanzew, Verh. intern. Ver. f. theoret. u. anorg. Limnologie, **3**, Stuttg., 1926. <sup>11</sup> S. N. Skadovsky, *ibid.*, **1** (Kiel, 1922), 1923. <sup>12</sup> Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1948); Основы историч. геол., **1—2**, 1948; Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, **73** (1947). <sup>13</sup> А. Е. Ферсман, Геохимия, **1**, 1934; **2**, 1939. <sup>14</sup> J. H. L. Vogt, Zs. f. prakt. Geol., **14** (1906). <sup>15</sup> Х. В. Харвей, Биохимия и физика моря, 1933.