

п-1483  
в.327

1-кзз

Г.И.БУШИНСКИЙ, В.Е.ЗАКРУТКИН

---

# Геохимия бокситов Южного Тимана



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Г. И. БУШИНСКИЙ, В. Е. ЗАКРУТКИН

# ГЕОХИМИЯ БОКСИТОВ ЮЖНОГО ТИМАНА

*Труды, вып. 327*



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА  
1978

Academy of Sciences of the USSR  
Order of the Red Banner of Labour Geological Institute

G.I. Bushinsky, V.E. Zakrutkin  
GEOCHEMIE OF BAUXITES OF THE SOUTH TIMAN

Transactions, vol. 327

---

Бокситы Южного Тимана связаны с делювиальными и озерно-болотными отложениями визейского яруса нижнего карбона. Описаны распределение и формы нахождения титана, циркония, галлия, скандия, хрома, ванадия, бериллия, никеля в бокситах в целом и в их структурных элементах (бобовины, гальки, цемент), а также во вмещающих породах. Для определения форм химических элементов в бокситах использовалось избирательное растворение и другие методы. Выяснены источники титана и малых элементов и высказаны соображения об условиях образования бокситов. Табл. 39. Илл. 39. Библ. 175 назв.

Редакционная коллегия:

академик *A.B. Пейве* (главный редактор),  
*V.G. Гербова, V.A. Крашенинников, П.П. Тимофеев*

Ответственный редактор

*Н.А. Лисицына*

Editorial board:

Academician *A. V. Peive* (Editor-in-chief),  
*V.G. Gerbova, V.A. Krashennnikov, P.P. Timofeev*

Responsible editor

*N.A. Lisitzina*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Титан является неизменным компонентом бокситов всех промышленных месторождений, типичным представителем элементов-гидролизатов. По сравнению с другими химическими элементами он характеризуется наименьшей геохимической подвижностью в коре выветривания и в осадочном процессе. Эта его особенность уже использовалась Н.М. Страховым и другими геологами для выяснения генезиса бокситов. В данной работе приводятся новые факторы не только о механическом распределении титана в бокситах и вмещающих породах, но и об изоморфном вхождении в решетку бемита и других минералов. Это необходимо учитывать при использовании титанового модуля в генетических целях.

Малые элементы — Zr, Ga, Sc, Cr, V, Be, Ni — по своим миграционным свойствам и по способностям накапливаться в бокситах сходны с титаном. Изучение их распространения и поведения в бокситах Южного Тимана покажет, что каждый из них имеет свои особенности, дающие дополнительный материал для выяснения условий образования бокситов.

В настоящее время галлий извлекается из бокситов попутно при их технологической переработке на глинозем. Из бокситов Югославии и Греции извлекают ванадий. Изучается вопрос об извлечении титана и других малых элементов, которые в огромных количествах накапливаются в отходах глиноземного производства — красных шламах. Насколько это важно видно из того, что вопросам геохимии малых элементов в бокситах и извлечения их из последних было посвящено специальное совещание Международного комитета по изучению бокситов, глинозема и алюминия, состоявшееся в 1975 г. в г.Дубровнике в Югославии (Travaux..., 1976).

В данной книге приведены количественные содержания  $TiO_2$ , Zr, Ga, Sc, Cr, V, Be, Ni в литологических разновидностях бокситов и сопутствующих им породах, а также в бобовинах, цементе, легких и тяжелых фракциях и породообразующих минералах. Полученные данные использованы для выяснения источников бокситов путем геохимического сравнения их с предполагаемыми материнскими породами.

Геохимическому изучению бокситовых пород сопутствовало детальное исследование их текстурно-структурных особенностей и вещественного состава: изучено свыше 500 шлифов, выполнено 100 термических, 50 рентгенометрических, 15 рентгеноструктурных и 30 ИК-спектроскопических анализов, 80 определений объемного веса, 20 — органического углерода, 210 неполных силикатных анализов ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ , п.п.п.) и 400 количественных спектральных определений Zr, Ga, Sc, Cr, V, Be, Ni. Количественные спектральные анализы выполнены К.А. Чупровой под руководством Т.И. Ивановой. В выполнении остальных анализов участвовали Г.Я. Тюрина, Е.Б. Бушуева, А.Ф. Забоев, В.В. Хлыбов, Л.А. Юшкина, И.П. Никитенко, Т.Н. Попова, Л.А. Хорошилова. Все аналитические определения выполнены в лабораториях Института геологии Коми филиала АН СССР. Существенным подспорьем в работе послужили химические анализы бокситов (более 1000), любезно предоставленные авторам руководством Ухтинской ГРЭ.

В процессе исследований особое внимание уделялось выяснению форм нахождения титана и малых элементов в бокситах, что важно как с генетической, так и с технологической точек зрения. Для этой цели использовался фазовый химический анализ как наиболее удобная и менее трудоемкая операция. В качестве растворителей применялись кислоты и щелочи различных концентраций. Обработке подвергались пробы бокситов, их структурные составляющие (бобовины и цемент) и отдельные минералы. Всего авторами обработано более 50 проб. Результаты фазового химического анализа подкреплялись данными рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

Ценные советы и консультации при разработке отдельных вопросов получены со стороны В.В. Беляева, Я.Э. Юдовича, К.П. Янулова, Н.П. Юшкина, Б.А. Малькова, В.И. Чальшева, Л.П. Павлова (ИГ Коми филиала АН СССР), С.И. Бенеславского, Н.С. Мальца, А.А. Лапина (ВАМИ), О.С. Кочеткова, Э.Я. Яхнина (УИИ), Ф.Я. Волочаева (ЛОПИ), В.Н. Деминной (ИГЕМ). В оформлении работы большую помощь авторам оказали Т.А. Ерилова, Б.В. Горев, Г.С. Семенова.

Всем перечисленным товарищам считаем своим приятным долгом выразить искреннюю признательность.

Работа выполнена в Институте геологии Коми филиала АН СССР и в Геологическом институте АН СССР.

## ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

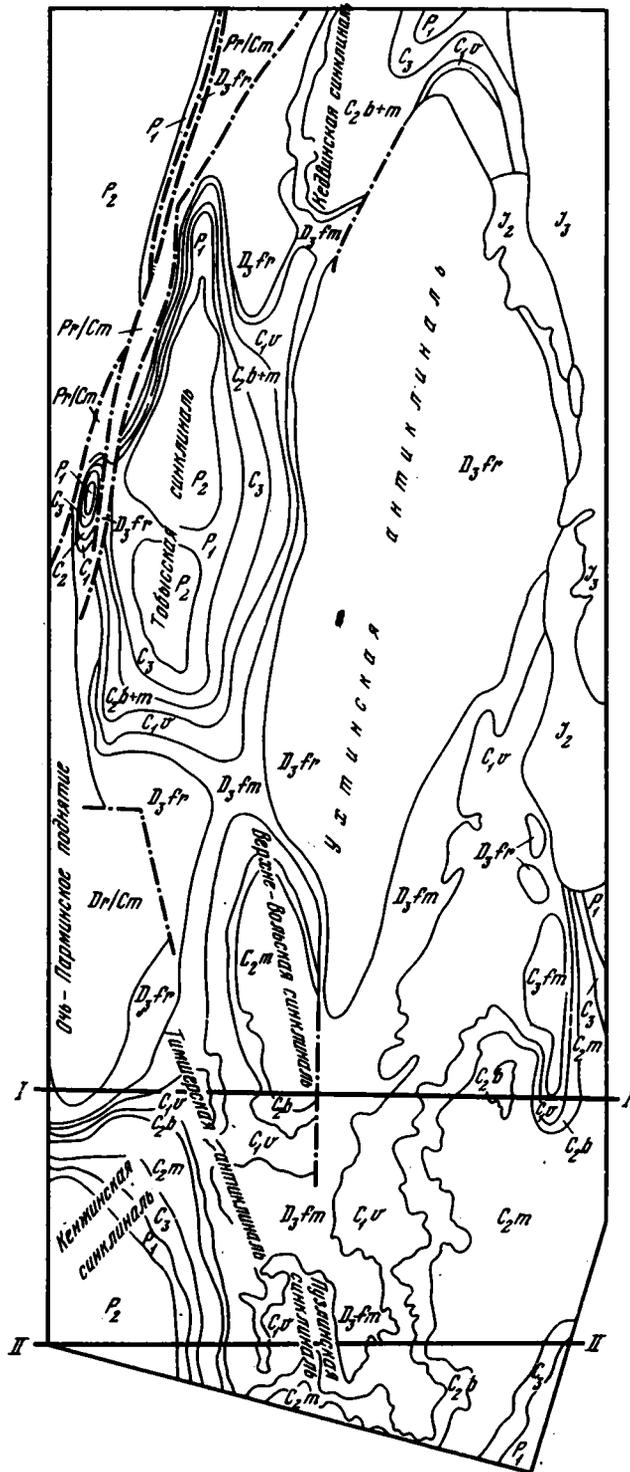
Геологическое строение Южного Тимана – двухъярусное. Нижний ярус сложен древними толщами, сильно дислоцированными и регионально метаморфизованными, верхний – палеозойскими и мезозойскими осадками чехла (фиг. 1, 2).

Древние метаморфические толщи представлены темно-серыми кварц-серицит-хлоритовыми и графит-кварц-хлоритово-слоудистыми сланцами с тонкими прослоями светло-серых окварцованных алевролитов, кварцевыми песчаниками и известковистыми и мраморизованными доломитами. Общая мощность этих толщ до 7 км (Солщев, 1959). Из аксессуарных минералов постоянно присутствуют циркон, турмалин, рутил, анатаз, ильменит и др. Эти толщи протерозой-кембрийского возраста прорваны интрузиями гранитоидного состава. Последние в пределах региона имеют резко подчиненное значение. Выходы их на поверхность в виде небольших островков наблюдаются на Очъ-Парме и Вьмской гряде. Там, где фундамент перекрыт додевонскими, девонскими и среднекаменноугольными осадками, в ряде мест на его поверхности установлены реликты кор выветривания.

Разрез палеозоя начинается ижма-омринским комплексом осадочных пород, выделенным впервые В.А. Каложным (1956, 1959). Самая нижняя часть комплекса сложена кварцевыми песчаниками с каолинистым цементом, которые вверх по разрезу сменяются красноцветными каолинит-гидрослоудистыми глинами и аргиллитами. Последние в свою очередь переходят в зеленовато-серые и бурые доломиты и доломитизированные известняки. Мощность отложений комплекса достигает 1,5 км. Возраст ижма-омринского комплекса неясен. Одни авторы (Каложный, 1959) относят его к нижнему – среднему девону, другие (Солщев, Кушнарева, 1957; Туманов, 1960) – к кембро-силуру, третьи (Разнищын, 1964) – к ордовик-силуру.

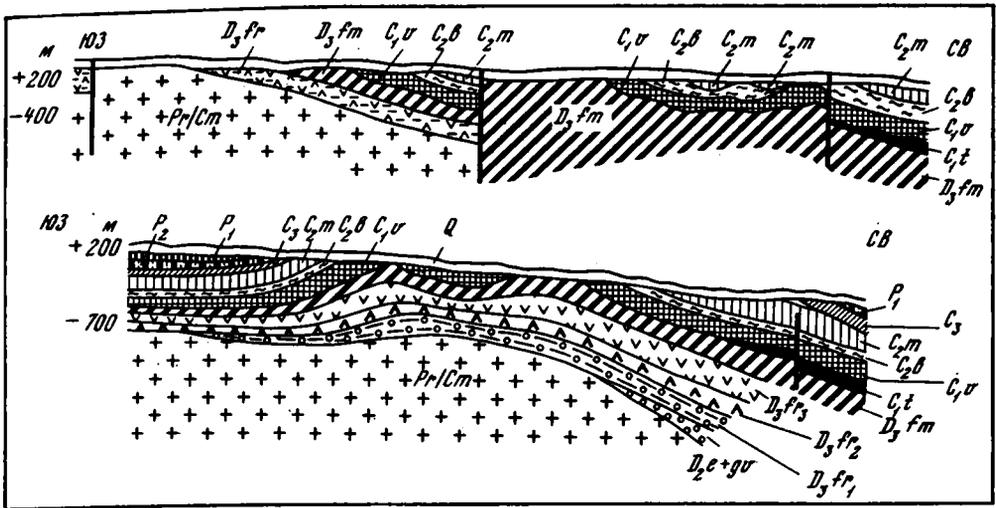
Девонские отложения распространены весьма широко и выделяются в объеме среднего и верхнего отделов. Достоверные признаки нижнедевонских отложений на Южном Тимане не установлены. Средний отдел девона представлен эйфельским и живетским ярусами. В районе г. Ухты среднедевонские породы фаунистически не охарактеризованы и литологически довольно однородны. Эйфельский ярус, согласно Д.В. Наливкину (1963), представлен нижнечибыюсскими слоями буровато-серой и бурой окраски. Эти слои разделяются на две пачки: нижнюю и верхнюю. Нижняя пачка сложена преимущественно гравелитами, песчаниками, алевролитами и аргиллитами, переслаивающимися между собой, верхняя – аргиллитами. Мощность нижней пачки достигает 100 м, верхней – обычно не превышает 20 м.

Эйфельский и живетский ярусы нерасчлененные по схеме Д.В. Наливкина выделяются в объеме верхнечибыюсских слоев. Эти слои в районе г. Ухты сложены туффиито-диабазами с прослоями глин, кварцевых песчаников и гравелитов суммарной мощностью около 40 м. Восточнее (Куш-Кодж, Седель, Нямедь) в разрезе появляются оолитовые железняки и известняки с фауной. В оолитах, помимо гётита, присутствует около 30% каолинита и 15% бемита (Каложный, 1960). Далее к востоку в составе эйфельского и живетского ярусов доминируют известково-глинистые породы, мергели и известняки с



Фиг. 1. Схематическая геологическая карта района исследований (по Беляеву, 1974)

Q — пески с гравием, супеси, суглинки; P<sub>2</sub> — песчаники, алевролиты, глины, мергели, карбонаты; P<sub>1</sub> — песчаники, глины, известняки, доломиты с гипсами; C<sub>3</sub> — известняки, доломиты с конкрециями кремней; C<sub>2m</sub> — известняки, доломитизированные известняки с кремнями, глины; C<sub>2b</sub> — известняки, доломитизированные известняки, гипсы, глины; C<sub>1v</sub> — известняки, доломиты, глины, бок-



Фиг. 2. Схематические геологические разрезы по линиям I-I и II-II  
Объяснения литологических знаков см. в подписи к фиг. 1

фауной брахиопод, остракод и пелеципод. Здесь мощность этих отложений колеблется от 9 до 115 м.

Живетский ярус на Южном Тимане занимает подчиненное положение. На западе он сложен гравелитами и грубозернистыми кварцевыми песчаниками с прослоями глин и эффузивно-осадочных пород, в центральных частях – средне- и мелкозернистыми песчаниками с прослоями алевролитов и глин; в восточных – хорошо сортированными мелкозернистыми песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Мощность живетского яруса увеличивается с запада на восток от 15 до 100 м и более.

Верхний отдел девона представлен франским и фаменским ярусами.

Франский ярус, согласно унифицированной схеме стратиграфии Русской платформы 1965 г., подразделяется на нижний и верхний подъярусы. Нижнефранский подъярус в основании разреза сложен континентальными кварцевыми песчаниками с линзами глин и алевролитов. Выше залегают зеленовато-серые глины, содержащие прослои известняков с остатками фауны. Венчают разрез породы доманиковой фации: битуминозные кремнистые мергели и известняки с прослоями черных глин. Верхнефранский подъярус представлен чередующимися слоями глин и мергелей с прослоями известняков, алевролитов и песчаников. Верхние части разреза слагаются переслаивающимися зелеными и темно-серыми глинами и разноокрашенными гипсами и ангидритами. Последние к юго-востоку от г. Ухты в разрезе доминируют.

Фаменский ярус делится на нижний и верхний подъярусы. Нижнефаменский подъярус сложен известняками, мергелями, доломитами, глинистыми известняками с прослоями доломитов и глин. Мощность подъяруса 170 м. Переход нижнефаменских отложений в верхнефаменские постепенный. В местах выхода нижнего фамена под каменноугольные осадки на его поверхности повсеместно наблюдается маломощная (1–3 м) глинистая кора выветривания. Верхнефаменский подъярус в нижней части состоит из доломитов с прослоями из-

Окончание подписи к рис. 1

ситы, алевролиты;  $C_1t$  – глины, известняки, песчаники;  $D_3fm$  – известняки, доломиты, глины;  $D_3fr$  – известняки, глины;  $D_3fr_3$  – глины, мергели, известняки и доломиты с прослоями песчаников;  $D_3fr_2$  – глины, мергели, известняки;  $D_3fr_1$  – глины, туфопесчаники, диабазы;  $D_2e+gv$  – гравелиты, песчаники, алевролиты, глины, известняки, доломиты;  $Pr/Cm(?)$  – сланцы, кварциты, песчаники, доломиты; I-I, II-II – линии разрезов

вестняков, глин и ангидритов, в верхней — в основном из известняков. Мощность подъяруса 400 м.

Каменноугольная система на Южном Тимане распространена достаточно широко и представлена всеми тремя отделами.

*Нижний отдел.* Турнейский ярус известен только в восточной части Южного Тимана. Его разрез начинается с этренских слоев, связанных с подстилающими верхнефаменскими осадками либо постепенным переходом, либо отделяется от них слоем брекчиевидного известняка (Разницын, 1964). Согласно унифицированной стратиграфической схеме Русской платформы 1965 г., турнейский ярус подразделяется на два подъяруса: нижний и верхний. Нижнетурнейский подъярус в восточных и юго-восточных окраинах представлен серыми и зеленовато-серыми плотными известковистыми глинами, кварцевыми песчаниками и алевролитами. К западу терригенная составляющая разреза постепенно сменяется карбонатной и в скважинах Омра-Сойвинского региона сплошь представлена желтовато-серыми доломитизированными кавернозными известняками с фауной брахиопод, остракод, гониатитов и фораминифер. Разрез венчают органогенно-обломочные и глинистые известняки. Верхнетурнейский подъярус выделен лишь в восточных окраинах Южного Тимана. В основании его залегают зеленовато-серые и темно-серые глины, переходящие в пестроцветные с прослоями кварцевых песчаников в западных участках района. В верхах разреза доминируют известняки, частично размытые визейской трансгрессией. Мощность подъяруса — 30–70 м.

Визейский ярус представлен средним и верхним подъярусами. Отложения нижнего подъяруса в пределах Южного Тимана достоверно не известны; вероятно, в то время был континентальный перерыв. Средневизейскому подъярису отвечают яснополянский надгоризонт, который подразделяется на бобриковский (угленосный) и тульский горизонты. В центральных и западных частях региона бобриковский горизонт, по мнению ряда исследователей (Разницын, 1959; Фандерфлит, 1962; Горбачев, Крылов, 1968; и др.), отсутствует, и терригенные его осадки вверх по разрезу часто весьма постепенно переходят в пестроцветные песчано-глинистые отложения нижеалексинского подгоризонта. Поэтому границу между ними установить весьма трудно, а в местах, где угленосные породы выпадают из разреза, — вообще невозможно. В этой связи отложения терригенной толщи визе рассматриваются без строгого возрастного расчленения.

Терригенная толща визе (тульский горизонт и нижеалексинский подгоризонт) на большей части Южного Тимана залегает с размывом на породах девона и лишь на востоке перекрывает также с размывом отложения турнейского яруса. В Тимшерско-Пузлинском бокситоносном районе Ю.К. Крылов выделил два литолого-фациальных типа разреза терригенной толщи: присводовый и мутьдовый (Горбачев, Крылов, 1968).

Присводовый тип разреза приурочен в современном структурном плане к верхним частям крыльев антиклинальных структур. Этот тип разреза по литологическим признакам разделяется на две пачки: бокситоносную и углисто-пестроцветную. Бокситоносная пачка представлена светло-серыми, зеленовато-серыми, буровато-желтыми и буровато-красными каолиновыми и бокситистыми глинами и бокситами. Мощность пачки редко превышает 3–5 м. Углисто-пестроцветная пачка сложена темно-серыми до черных углистыми алевролитами и аргиллитами, которые вверх по разрезу и по простиранию замещаются пестроцветными породами. Мощность терригенной толщи визе в разрезах присводового типа колеблется в пределах 10–25 м, возрастая в направлении падения слоев.

Разрезы мутьдового типа приурочены к осевым зонам синклинальных структур. В основании этих разрезов залегают гравийно-песчано-глинистые отложения переменной мощности, получившие название подбокситоносной терригенной пачки. Бокситоносная пачка в разрезах мутьдового типа характеризуется близким присводовому типу комплексом пород, но представляет даль-

ную зону выклинивания, в связи с чем имеет ограниченное распространение. Бокситы здесь обнаружены лишь в нескольких скважинах.

В Кедва-Тобысском бокситоносном районе разрез терригенной толщи отличается от предыдущих отсутствием угленосных отложений. Здесь терригенная толща представлена сплошь пестроцветными осадками, которые Г.П.Гуляев подразделяет на две пачки: бокситоносную и надбокситоносную. Первая из них условно отнесена к тульскому горизонту, вторая — к нижеалексинскому подгоризнту верхнего визе.

Бокситоносная пачка сложена в нижней и верхней частях каолиновыми глинами и аргиллитами, а в средней — преимущественно бокситами и бокситистыми глинами. В основании бокситоносной пачки местами наблюдаются прослой оолитовых железных руд мощностью до 2 м. Мощность бокситоносной пачки изменяется в пределах 2,5–12 м.

Надбокситоносная пачка часто с размывом залегает на бокситоносной. В ее составе доминируют песчано-алевритовые породы с прослойками глин. Мощность пачки — от 6 до 25 м. Переход к вышележащим карбонатным породам вышеалексинского подгоризонта весьма постепенный. Верхнеалексинский подгоризонт в основании сложен пестроокрашенными (преимущественно красноцветными) доломитами и глинистыми известняками с небольшими по мощности прослоями зеленовато-серых и красновато-бурых глин и мергелей. Мощность подгоризонта — до 70 м.

Верхневизейские отложения михайловского, веневского, тарусского и стешевского горизонтов представлены однообразной толщей зеленовато- и желтовато-серых доломитов и доломитизированных известняков общей мощностью до 120 м. В верхах разреза встречаются прослой зеленоватых и красновато-коричневых глин.

Намюрский ярус представлен протвинским горизонтом, который сложен светло-серыми и желтовато-коричневыми кавернозными, иногда сахаровидными доломитизированными известняками с редкими прослоями органогенно-обломочных и оолитовых известняков, глин и глинисто-доломитовых песчаников. Мощность яруса варьирует от 0 до 34 м.

Выше залегают породы среднего и верхнего отделов карбона. Это сравнительно монотонная толща известняков и их доломитизированных разностей. Как и более молодые отложения палеозоя и мезозоя, они не представляют для нас прямого интереса, поэтому здесь не рассматриваются.

В тектоническом отношении северо-восточная часть южной окраины Тимана имеет типичное для платформы двухъярусное строение. Нижний структурный ярус, представленный интенсивно дислоцированным комплексом протерозой-кембрийских образований, характеризует геосинклинальную, а верхний, палеозойский ярус, — платформенную стадии эволюции региона.

Основными структурами геосинклинальной стадии являются Вымская гряда и Очь-Парминское поднятие (см. фиг. 1), протягивающиеся в северо-западном направлении на сотню километров. Обе структуры в осевой части сложены крутопадающими кристаллическими сланцами, кварцитами и кварцевыми песчаниками. Северо-восточные склоны структур, обращенные в сторону распространения бокситоносных отложений, перекрываются с размывом породами франского яруса.

Ухтинская антиклиналь — наиболее крупная структура платформенного типа. Она протягивается параллельно Вымской гряде на 200 км. В сводовой части антиклинали вскрываются нижние горизонты франского яруса, на крыльях — верхнефранского и нижнефаменского подъярусов. Юго-восточное периклинальное окончание Ухтинской антиклинали осложнено более мелкими поднятиями: Чернореченским, Эжвадорским и Черским. С западной стороны Ухтинская антиклиналь отделяется от Вымской гряды Тобысской впадиной. Длина ее 90 км, ширина 25–30 км; строение асимметричное. Северо-восточное крыло впадины погружается под углом 1–2°, тогда как юго-западное имеет более крутые углы падения (15–25°). Осевая часть синклинали сложена пермскими осадками,

крылья – каменноугольными. В северо–восточном своем окончании эта структура осложнена небольшой по размерам Ваповской синклиналию с расположенной в ней Ваповской бокситовой залежью.

К северо–западному крылу Ухтинской антиклинали примыкает Кедвинская синклинал, представленная в пределах района своим юго–восточным окончанием. Осевая зона синклинали выполнена пермскими отложениями, крылья – каменноугольными. Падение крыльев синклинали пологое (доли и первые единицы градусов), но нередко они локально осложнены флексурными перегибами слоев с углами наклона 15–20°. В южной части Кедвинской синклинали находятся Верхне–Ухтинская и Лоимская бокситовые залежи.

Верхне–Вольский прогиб, расположенный к юго–востоку от Тобысской синклинали, представлен двумя самостоятельными синклиналиными структурами: Верхне–Вольской на севере и Кенжинской на юге, разделенными Тимшерской плакантиклиналью. Верхне–Вольская синклинал протягивается в северо–западном направлении примерно на 60 км. Ширина ее не более 15 км. В осевой зоне структуры вскрываются среднекаменноугольные отложения, а на крыльях фаменские, трансгрессивно перекрытые осадками визейского яруса. Морфологически структура изучена недостаточно.

Кенжинская синклинал, согласно Крылову, представляет собой структурный залив северо–западного направления. Длина его – порядка 25 км, ширина – 20 км. Углы падения крыльев не выходят за пределы 1–3°. Осевая зона структуры выполнена среднекаменноугольными отложениями, крылья – позднедевонскими.

Тимшерская антиклинальная структура простирается в северо–западном направлении на расстоянии около 80 км от верховьев р.Тимшер вплоть до смыкания с границей распространения метаморфических пород Очь–Пармы. Осевая зона структуры выполнена фаменскими, местами раннекаменноугольными осадками, крылья – каменноугольными. Углы падения крыльев незначительные (1–3°). В пределах Тимшерского поднятия известно несколько залежей бокситов.

Эжвадорская антиклинальная структура представляет юго–восточное ответвление Ухтинской антиклинали и продолжение более северной Черской структуры. В сводовой части ее обнажаются фаменские, отчасти (св. 20 и 21) раннекаменноугольные отложения, на крыльях – каменноугольные. Падение крыльев пологое, под углом 1–2°. Восточное крыло Эжвадорской антиклинали осложнено Вежаюской, Ньюмылгской и Зеленецкой пологопогружающимися синклиналиными складками.

Пуэлинская синклинал разделяет Тимшерскую и Эжвадорскую антиклинальные структуры. Она представляет собой незамкнутый структурный залив с пологим погружением на юго–восток и протяженностью около 80 км. Осевая часть структуры сложена поздневизейскими и среднекаменноугольными, крылья – средневизейскими и фаменскими отложениями. В ее пределах расположены залежи бокситов Северного месторождения.

Анализируя геологическую позицию Южного Тимана, необходимо отметить, что наиболее благоприятные условия для развития процессов бокситообразования сложились к началу визейского века. Жаркий и влажный климат (Страхов, 1960) и слабо всхолмленный рельеф способствовали глубокому химическому разложению пород, приуроченных к возвышенным участкам рельефа – предвизейским поднятиям, и формированию латеритной коры выветривания. Размыв и переотложение продуктов выветривания в раннетульское время обусловили аккумуляцию каолинистых глин и бокситов на склонах предвизейских поднятий.

## КРАТКИЙ ОБЗОР ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ РАБОТ

Впервые признаки бокситоносности нижнекаменноугольных отложений на Южном Тимане установлены Б.К. Лихаревым в 1929 г. Вскрытие в 1949 г. опорной скв. 1-з в верхнем течении р. Вычегды кондиционных бокситовых руд послужило основанием для организации здесь специальных поисково-разведочных работ. В процессе этих работ уточнен раннетульский возраст бокситоносных отложений, установлено осадочное происхождение бокситов и их принадлежность к озерно-болотной фаши.

Детальное изучение вещественного состава бокситов, условий их формирования и закономерностей размещения началось лишь с 1961 г., когда поисково-разведочной партией УРЭ, руководимой Ю.К. Крыловым, было открыто более десятка бокситовых залежей, образующих ныне несколько промышленных месторождений. С этого времени изучением южнотиманских бокситов, помимо ухтинских геологов, занимались сотрудники многих научных организаций: В.Н. Демина, Ю.А. Гуляницкий, В.А. Калужный (ИГЕМ), С.И. Бенеславский (ВАМИ), В.В. Беляев (ИГ КФАН СССР), В.В. Воронцов (ВСЕГЕИ), Б.Ф. Горбачев (Казанский университет), О.В. Шумов (ВИМС), О.С. Кочетков, Э.Я. Яхнин (УИИ) и др.

В результате исследований уточнено геологическое строение отдельных участков Южного Тимана, намечены границы и закономерности локализации бокситоносной голши (Ю.К. Крылов, Г.П. Гуляев, В.П. Абрамов, В.Г. Колокольцев), реконструирована палеогеография времени ее образования (И.С. Сидорова, В.В. Воронцов, В.Г. Колокольцев, В.М. Тарссин). Выделены и детально описаны генетические и структурные типы бокситов и бокситоносных отложений (В.Н. Демина, В.В. Беляев, В.Е. Закруткин). Дана подробная химико-минералогическая характеристика бокситов, выделены минеральные типы руд, показано их размещение по разрезу и площади залежей (В.В. Беляев, С.И. Бенеславский, В.Н. Демина, Ю.А. Гуляницкий, О.В. Шумов). Высказано несколько точек зрения о происхождении бокситов: а) латеритно-осадочная кластогенная (Б.Ф. Горбачев, Ю.К. Крылов, В.В. Беляева, В.Н. Демина, В.Е. Закруткин), б) хемогенно-осадочная (П.В. Орлова, Ю.А. Гуляницкий, О.В. Шумов, А.И. Кривцов), в) латеритная (О.С. Кочетков, Э.Я. Яхнин). Рассмотрено влияние вторичных процессов на состав и текстурно-структурные особенности бокситов (В.Н. Демина, В.В. Беляев, В.Е. Закруткин). Изучены технологические свойства руд и геолого-экономические возможности их промышленного использования.

История геохимического изучения южнотиманских бокситов несравненно более короткая. По сути дела известны только две работы В.В. Беляева и В.Н. Деминой, предшествовавшие нашим исследованиям. В.В. Беляев (1970а,б), по данным полуколичественного спектрального анализа, в тезисной форме изложил первые результаты изучения геохимии малых элементов в бокситах Тимшерско-Пузлинского района. Автор рассмотрел особенности распределения малых элементов в бокситах, в их структурных составляющих (бобовины и цемент) и в отдельных минералах. Он полагает, что в основе механизма накопления и распределения элементов лежат, с одной стороны, геохимические свойства самих элементов, а с другой, — физико-химические условия среды бокситообразования. В.Н. Демина (1971а,б), по данным полуколичественного спек-

грального анализа, рассчитала натуральные фоновые и аномальные содержания микроэлементов в бокситах и породах – возможных источниках глинозема. Она пришла к правильному, на наш взгляд, выводу, о том, что для бокситов Южного Тимана основными источниками глинозема были глинисто-карбонатные отложения фамена, а бокситы Ваповского участка имели дополнительный источник – кору выветривания основных эффузивов.

Параллельно с нами геохимические исследования южнотиманских бокситов велись в Ухтинском ТГУ Г.К. Лебедевой и в Ухтинском индустриальном институте Э.Я. Яхниным и К.В. Лебедевой. И.А. Гимпельсон (1973) установил геохимическое сходство карбонатно-глинистых отложений верхнего девона, их коры выветривания и бокситов и пришел к выводу о тесной генетической связи между этими тремя комплексами пород.

Статистически обоснованный геохимический анализ закономерностей распределения титана и малых элементов в бокситах Южного Тимана провели Э.Я. Яхнин (1973а, 1973б) и К.В. Лебедева. Эти работы заслуживают особого внимания, поскольку в них, помимо многочисленных полуколичественных данных, использовано около 250 количественных спектральных определений хрома, циркония, галлия и бериллия. Оценивая возможность применения полученных результатов в генетических целях, авторы обращают внимание на следующие два обстоятельства: 1) геохимическую близость южнотиманских бокситов к другим осадочным бокситам и общее сходство в этом плане с нормально осадочными образованиями; 2) геохимическую неоднородность бокситоносной пачки.

Первое обстоятельство, по мнению авторов, свидетельствует о формировании бокситов на основе уже переработанного, лишенного в значительной мере индивидуальных геохимических особенностей каолинитового материала, прошедшего цикл седиментации.

Первичная геохимическая неоднородность бокситоносной пачки позволила Э.Я. Яхнину и К.В. Лебедевой предположительно говорить о двухэтапности ее формирования: 1) накопление и бокситизация основной части пачки с образованием обычной зональности (глины – бокситистые глины – бокситы); 2) накопление и завершенная переработка надбокситовой части пачки. Второе положение, по-видимому, не совсем верно (см. главу пятую).

В большинстве перечисленных работ получены интересные результаты, однако они нередко противоречивы. Причина заключается, с одной стороны, в отсутствии, как правило, количественных определений малых элементов, а с другой – в недостаточной согласованности геохимической информации с общегеологическими данными и вещественным составом бокситов.

## БОКСИТЫ И БОКСИТОНОСНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

### ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ И МОРФОЛОГИЯ РУДНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

Бокситоносные отложения на Южном Тимане прослеживаются вдоль его северо-восточного склона, образуя самостоятельную южнотиманскую провинцию. Основные закономерности размещения бокситовых залежей и их строение, достаточно полно сформулированные В.В.Беляевым (1972, 1974), сводятся к следующему.

Бокситы Южного Тимана повсеместно залегают среди терригенной толщи визейского яруса и за редкими исключениями (скв. 1-3) в ее основании. Терригенная толща бокситоносна на тех площадях, где она залегают непосредственно на глинисто-карбонатных породах фамена или на продуктах их выветривания. Залежи бокситов размещаются на склонах довизейских поднятий, выполняя эрозионные и карстово-эрозионные понижения, и приурочены в основном к делювиальным и озерно-болотным фациям. Абсолютные отметки ложа этих понижений колеблется от +190 до +140 м. В.В.Беляев выделил три морфологических типа бокситовых залежей: плащевидный, карстово-котловинный и долинный.

Плащевидные залежи имеют пластообразную форму и сравнительно небольшую (2-4 м), но выдержанную по площади мощность. К первому типу относятся все наиболее крупные залежи провинции, включая Северную и Верхне-Ухтинскую (фиг. 3); они залегают в неглубоких, но широких впадинах.

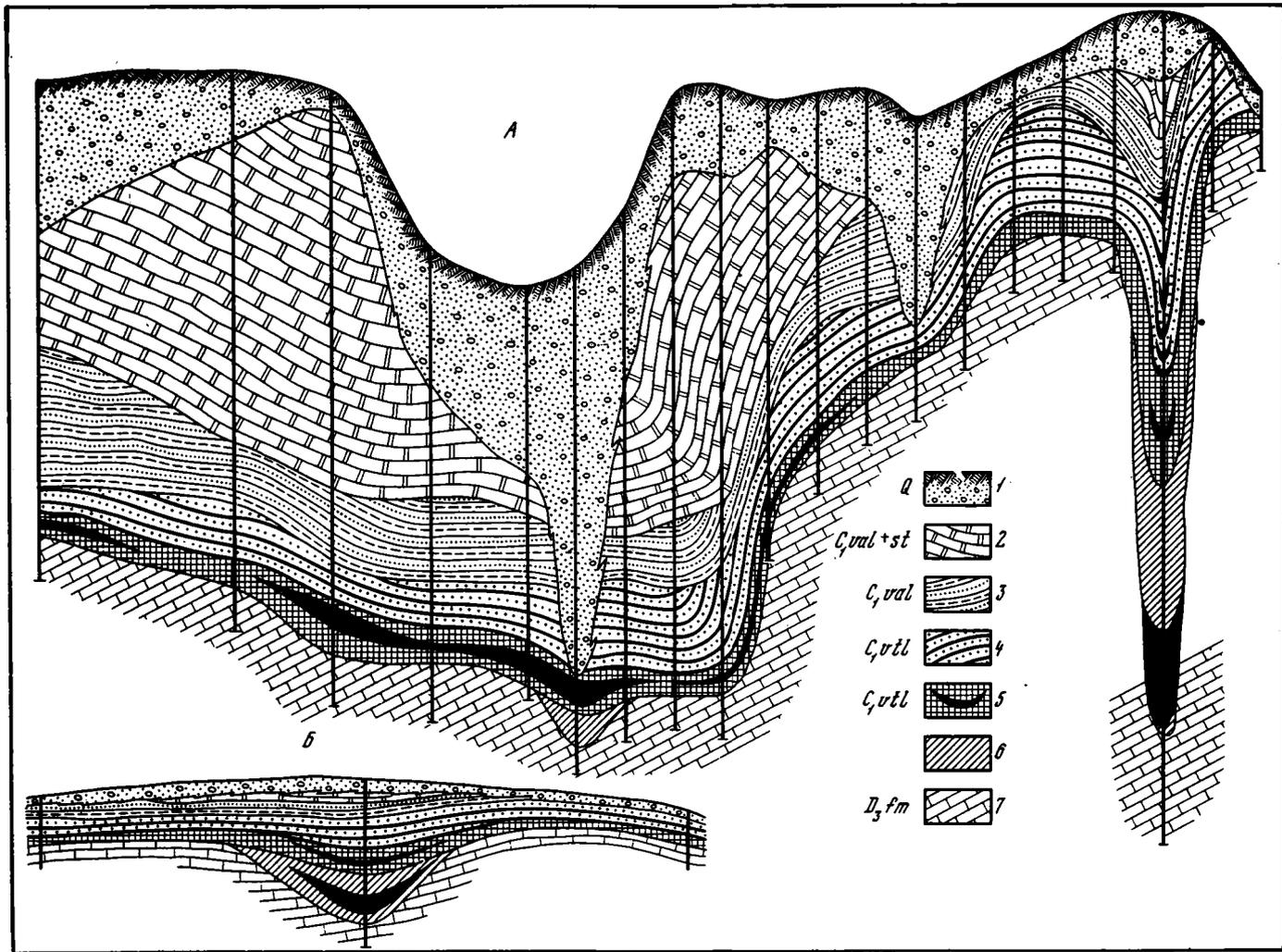
Карстово-котловинный тип залежей отличается пластово-линзовидной и неправильной формой, малыми размерами, непостоянством мощности и качества бокситов. Представляет практический интерес только при условии совместной разработки с залежами плащевидного типа.

Долинный тип залежей характеризуется линейно-вытянутой формой в плане, прерывисто-линзовидной в разрезах с чередованием разных типов руд и незначительными запасами.

Залежи бокситов обладают ясно выраженным зональным (пирожковым) строением. Бокситы всегда занимают среднюю часть бокситоносной пачки, сменяясь вверх, вниз и к окраинам бокситистыми, а затем каолиновыми глинами. Аналогичное строение свойственно и многим другим осадочным месторождениям бокситов (Бушинский, 1971, 1975).

### ГЕНЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ БОКСИТОВ И БОКСИТОНОСНЫХ ПОРОД

На основании литолого-фациального анализа В.Н.Демина (1971а,б) выделяет три генетических типа бокситов Южного Тимана: делювиальный, озерно-болотный и инфильтрационно-измененный. Последний образовался в результате наложения вторичных (эпигенетических) процессов на бокситы первых двух типов. Инфильтрационно-измененные бокситы не связаны непосредственно с рудообразующими процессами; они подробно охарактеризованы В.Н.Деминной, поэтому нами не рассматриваются. Встречаются также бокситы карстового типа. По вещественному составу и строению они сходны с делювиальными бокситами, поэтому объединяются нами в один карстово-делювиальный тип.



Фиг. 3. Геологический разрез одной из залежей месторождения "Северное" (по Беляеву, 1974)

А - по одному из профилей; Б - в районе скв. 1493 при одинаковых горизонтальном и вертикальном масштабах

- 1 - пески, суглинки;
- 2 - доломиты и известняки с прослоями глин;
- 3 - глины и алевролиты пестроцветной пачки;
- 4 - глины, аргиллиты и алевролиты углистой пачки;
- 5 - бокситоносные отложения с рудными телами;
- 6 - элювиально-делювиальные продукты коры выветривания;
- 7 - известняки с прослоями глин и доломитов

Структуры и структурные элементы южнотиманских бокситов изучали многие геологи (Горбачев, Крылов, 1968; Гуляницкий, 1969; Беляев, 1970а, б, 1974; Демина, 1971а). В.Е.Закруткин (1975) выделил структурные типы глин и бокситов с учетом двух факторов (Лисицyna, Пастухова, 1963а): 1) структуры породы в целом, т.е. размера и количества содержащихся в ней бобовин и обломков и 2) микроструктуры цементирующей массы (цемента). Если в породах отсутствуют заметные невооруженным глазом обломки или бобовины, то структура породы определяется микроструктурой цемента. Ниже приводится описание структурных разновидностей бокситов и бокситоносных отложений карстово-делювиального и озерно-болотного типов.

### Бокситы и бокситоносные отложения карстово-делювиального типа

Отложения этого генетического типа приурочены к эрозийным, либо карстовым впадинам на пологих склонах крупных дорудных поднятий. Бокситоносную толщу слагают следующие типы пород: 1) глины смешанного состава, 2) глины железисто-каолиновые, 3) глины бокситистые, 4) бокситы.

Глины смешанного состава ("делювиальный слой", по терминологии ухтинских геологов) прерывистым пластом мощностью 0-17 м залегают на размытой, часто закарстованной поверхности нижнефаменских карбонатных пород, выполняя карстовые воронки и мелкие карстовые и карстово-эрозийные впадины предвизейского рельефа. Окраска глин коричневая, красно-бурая, иногда пестрая; структура ясно выраженная обломочная: брекчиевая, песчаниковая или алевролитовая. Обломки составляют 40-60% объема породы. Форма их угловатая и округло-угловатая; размеры от долей миллиметра до 20-30 см. В составе обломков преобладают каолиновые и бокситистые аргиллиты, реже встречаются бокситы, слабо измененные известняки и доломиты, бобовины, оолиты и их обломки (фиг. 4, а) Цемент обычно гидрослюдисто-каолиновый, каолиновый, реже каолинит-гематитовый с подчиненным количеством зерен кварца, мусковит-серицита, полевых шпатов, пирита, марказита, циркона, гурмалина, ильменита, лейкоксена и рутила (Горбачев, Крылов, 1968).

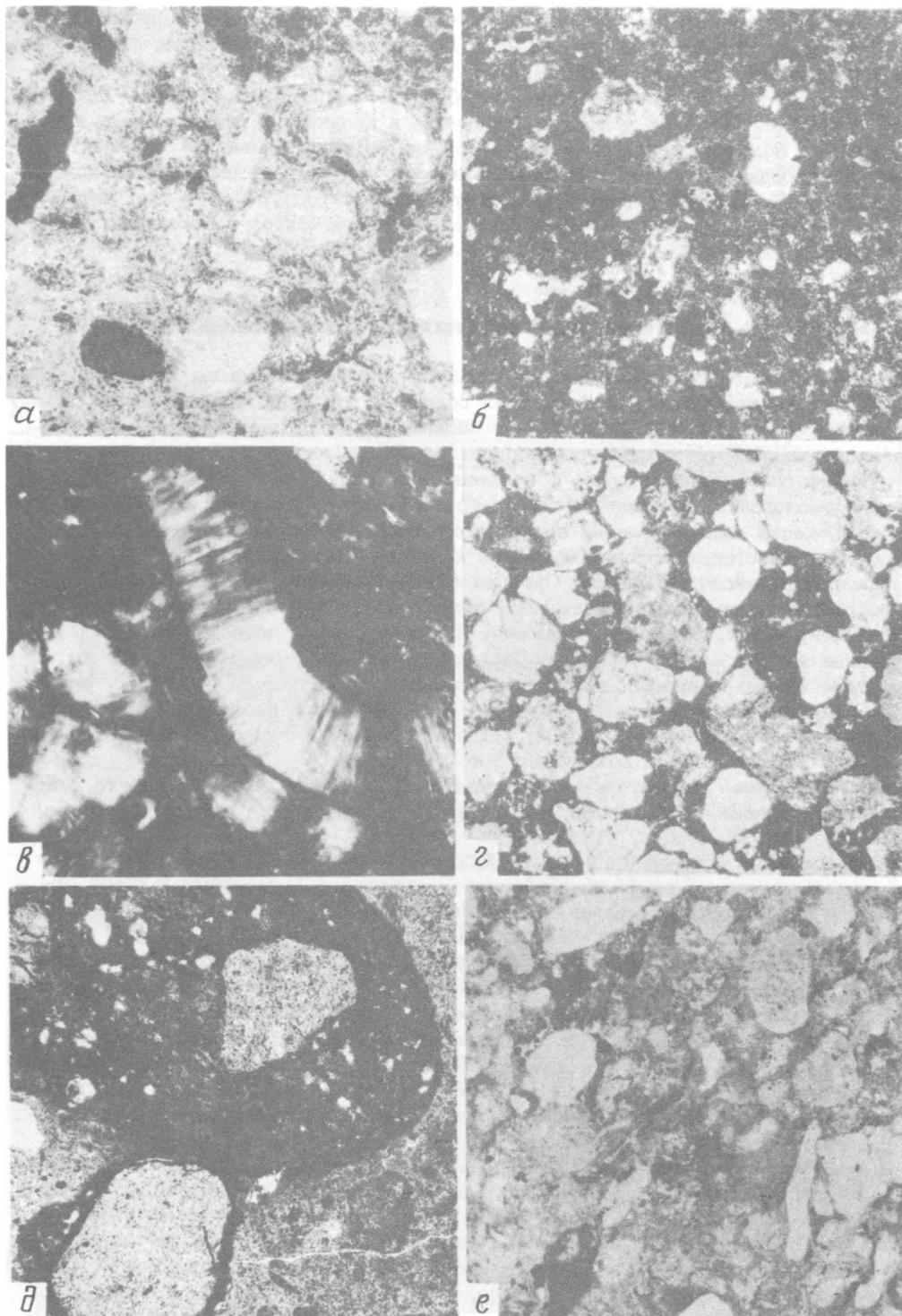
Глины железисто-каолиновые расположены либо выше по разрезу, либо непосредственно на глинисто-карбонатном субстрате, а местами и вовсе отсутствуют. Окраска их обычно желтовато-бурая, красная и пестрая; структура обломочная, местами редкособово-обломочная.

Обломочные глины состоят из мелкообломочной и пелитовой массы каолинита, обломков слабокажаных аргиллитов каолинового состава, вермикулитовидных сростков - гармошек-пакетиков (фиг.4,б) каолинита, железистых бобовин, редких зерен кварца, мусковита, гематита, гурмалина и минералов двуокиси титана. Цемент - гонкодисперсный каолинит и гидрокислы железа с небольшой примесью гидрослюды и бемита. Текстура глин преимущественно массивная, реже горизонтально-слоистая и неяснослоистая. Сортировка материала по крупности очень слабая.

Редкособово-обломочные глины содержат железистые аутигенные бобовины-сгустки размером от нескольких миллиметров до 1 см. Форма их неправильная, реже округлая, строение однородное. Бобовины трудно отличимы от цемента, плохо от него отделяются. Состав их бемит- или гиббсит-каолинит-гематитовый, в отличие от существенно каолинового цемента. Цемент редкособово-обломочных глин по составу, структуре и текстурным признакам не отличается от глин безбобовой структуры.

Глины бокситистые залегают как под, так и над бокситами, или переходят одни в другие на площади. Преобладают глины красные, местами бурые и желтовато-бурые, слабо пластичные, реже сухаристые. Среди них выделяются безбобовые (пелитоморфные), редкособовые, обломочные и редкособово-обломочные разновидности.

Безбобовые бокситистые глины внешне совершенно однородны, с неровным или оскольчатым изломом, скользкой жирной на ощупь поверхностью. Однако



**Фиг. 4. Микроструктуры глин и бокситов**

*a* - цемент глинистой брекчии с песчано-пелитовой структурой; видны многочисленные обломки каолиновых пород (белое) и гематита (черное); Северное месторождение, ув. 60, без анализатора; *б* - песчано-пелитовая глина; Верхне-Ухтинское месторождение, ув. 8, без анализатора; *в* - вермикулиты каолинита в бокситистой глине, частично замещенные бемитом; Север-

под микроскопом в них всегда устанавливаются мелкие обломочки каолинитовых, глиноземисто-каолинитовых и железисто-глиноземистых пород, реже угловатые и угловато-округлые обломки бобовин, гармошки-пакегики каолинита и зерна акцессорных минералов (фиг. 4,в). Редкобобовые бокситистые глины отличаются присутствием аутигенных железистых бобовин с примесью бемита или гиббсита до 10-20%.

Обломочные бокситистые глины связаны взаимопереходами с пелитоморфными (безбобовыми) глинами, образуя промежуточные разновидности от алеверита до песчаника (фиг. 4,г). Количество обломков в этих глинах непостоянно и составляет от 40 до 80% объема породы. Размер их варьирует от долей миллиметра до 0,5 см; форма различная - от угловатой до округлой. Обломки распределены то равномерно, то беспорядочно, иногда же группируются в неявно выраженные слои. Сортировка обломков по размерам несовершенная, состав тот же, что и в предыдущих разновидностях бокситистых глин. Обломочные глины наиболее типичны для залежей Кедва-Тобысского района.

Редкобобово-обломочные бокситистые глины содержат наряду с обломками и аутигенные железистые бобовины, различимые даже визуально. Бобовины распределены в глинах неравномерно, местами давая скопления (до 30%). Обычно количество их не превышает 10%. Образуются бобовины, как правило, вокруг зерен некоторых минералов (чаще циркона) и обломков пород, а также терригенных бобовин и их обломков, нарастая на них в виде оболочки сплошного, реже концентрически-зонального строения (фиг. 4,д). Количество обломков в бобовинах обычно значительно выше, чем в основной массе глины. Сходство в составе обломков внутри бобовин и в цементе свидетельствует о формировании бобовин *in situ*, преимущественно в местах скопления обломочного материала. Бокситистые глины редкобобово-обломочной структуры - наиболее распространенные среди глин карстово-делювиального типа.

Бокситы представлены тремя основными разновидностями: глинистыми, сахаристыми и каменистыми.

Глинистые бокситы занимают нижние и верхние части рудных тел и нередко замещают каменистые и сахаристые бокситы по простиранию. Внешне они напоминают бокситистые глины, но отличаются от них меньшей жирностью на ощупь и большей плотностью. Для глинистых бокситов, так же как и для бокситистых глин, характерны редкобобово-обломочные, безбобовые (пелитоморфные), редкобобовые и обломочные структуры.

Наиболее распространены глинистые редкобобово-обломочные бокситы. Они состоят из цемента, обломков и бобовин. Обломки присутствуют в переменных количествах; они распределены беспорядочно, но иногда образуют скопления (фиг. 4,е). Размер обломков - от 1 до 5 мм, редко более; форма угловатая и угловато-округлая. Состав их разнообразный, обычно это тонкодисперсные бокситистые, каолинитовые породы, реже бокситы, терригенные глиноземисто-железистые бобовины, гармошки каолинита, зерна гематита и акцессорных минералов. Обломки слагаются теми же минералами, что и цементирующее их вещество, но в иных количественных соотношениях. Некоторые железистые обломки на 70-80% состоят из гематита, гетита и каолинита; другие содержат такое же количество бемита или гиббсита, что и цемент. Содержание бобовин в бокситах, так же как и в бокситистых глинах, - обычно 10-20%.

---

Окончание подписи к рис. 4

ное месторождение, ув. 300, с анализатором; *г* - песчаниковая глина; Верхне-Ухтинское месторождение, ув. 8, без анализатора; *д* - бокситистая глина с редкобобово-обломочной структурой; видно, что аутигенная бобовина обрывается в местах скопления обломочного материала; Северное месторождение, ув. 8, без анализатора; *е* - глинистый боксит с песчано-пелитовой структурой цемента; обломки представлены тонко-дисперсными глиноземистыми породами; основная масса цемента глиноземистокаолинитовая с примесью гидроокислов железа; Верхне-Ухтинское месторождение, ув. 8, без анализатора

Размер их 4–5 мм, иногда более; состав – гематитово–гидрогематитовый с примесью минералов свободного глинозема. Ядрами крупных бобовин, как правило, служат герригенные бобовины и их обломки наряду с обломками гематита, каолинитовых и каолинитово–глиноземистых пород, т.е. те же, что и в цементе. Иногда встречаются единичные зерна циркона и других аксессуарных минералов.

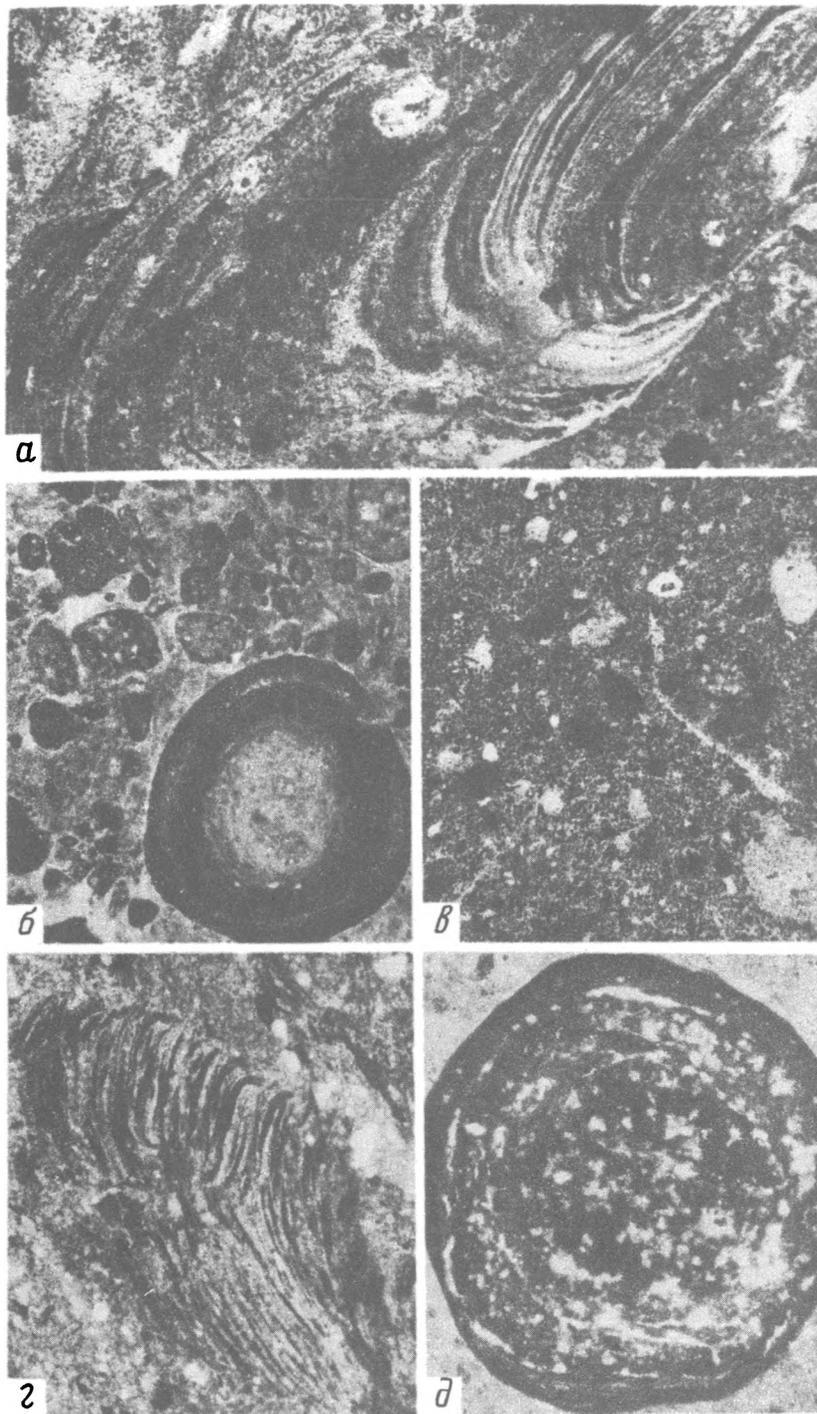
Безбобовые и редкобобовые разности глинистых бокситов встречаются реже. Первые из них отличаются пелитовыми (< 0,01 мм) размерами слагающих их зерен. В шлифах они часто однородны, слабоанизотропны, в связи с чем нередко описываются как коллоидные осадки, что не соответствует действительности (Беляев, 1970б). В редкобобовых бокситах, кроме того, присутствует небольшое количество аутигенных глиноземисто–железистых бобовин. Основная масса (цемент) глинистых бокситов по структуре близка основной массе бокситистых глин. Отличие заключается в появлении сгустков, местами колломорфных структур (фиг. 5,а) и небольшого (10–20%) количества микробобовин или пеллетов, представляющих мелкие обломочки различных пород, покрытые железисто–глиноземистыми оболочками. Такое обрастание сокращает общее количество обломков, что загущивает первоначально обломочную структуру боксита.

Сухаристые бокситы розовато– и буровато–красные, крепкие, с ровной поверхностью излома, легкие опоквидные, сильно пористые. В большинстве случаев бокситы этой разновидности редкобобовые с примесью различных обломков (фиг. 5,б). Содержание бобовин в бокситах – до 20%. Размеры их колеблются от 2 до 5 мм, редко более; форма округлая, часто шарообразная. Бобовины четко обособляются от цемента. По составу они железисто–глиноземистые, в отличие от глиноземисто–железистых бобовин глинистых бокситов и бокситовых глин. Наряду с аутигенными бобовинами в сухаристых бокситах изредка встречаются угловатые обломки герригенных бобовин.

Согласно классификации Лисицкой и Пастуховой (1963а), можно выделить в сухаристых бокситах Южного Тимана следующие структуры цемента: обломочную, микробобово–обломочную, обломочно–микробобовую и сгустковую. Бокситы с обломочной микроструктурой гётит–каолинит–бемитового состава напоминают под микроскопом алевролит и мелкозернистый песчаник (фиг. 5,в). Состав обломков такой же, что и в глинистых бокситах и бокситовых глинах. Как и в бокситах Казахстана (Лисицкая, Пастухова, 1963а) отличие между этими породами состоит лишь в меньшем количестве обломков существенно каолинитового состава, которые в результате бокситизации частично или полностью замещены бемитом.

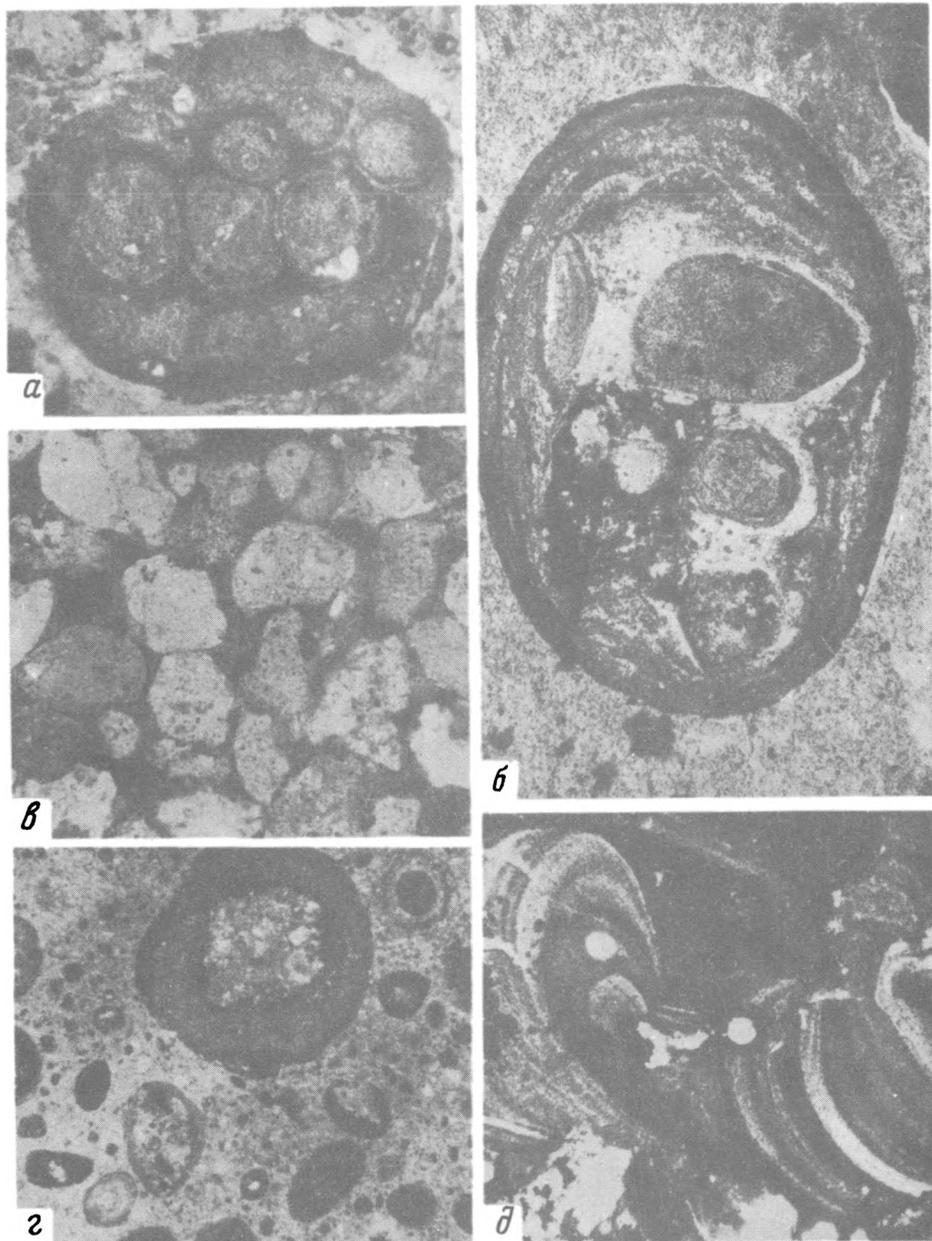
Сухаристые бокситы с микробобово–обломочной и обломочно–микробобовой структурой наряду с обломками содержат микробобовины, аналогичные тем, которые описаны в глинистых бокситах. Количество микробобовин в бокситах микробобово–обломочной структуры составляет около 20%, а в бокситах обломочно–микробобовой – около 50%. Характерная черта сухаристых бокситов – сгустковые и колломорфные выделения гидроокислов железа и ферриалюмогеля (фиг. 5,г), которые встречаются здесь гораздо чаще, чем в глинистых бокситах. Сухаристые бокситы довольно редки. Они сменяют вверх по разрезу глинистые бокситы и сопровождают каменистые.

Каменистые бокситы – буровато–красные, красно–коричневые и желтовато–бурые, бобовые и обломочно–бобовые. Качество этих бокситов наиболее высокое. Содержание глинозема в них местами достигает 70%, а кремнистый модуль – 23. Существенная составная часть каменистых бокситов – бобовины. По строению они подразделяются на простые и сложные. Первые из них представляют собой гемно–вишневые и красные небольшие (1–10 мм) однородные тела шарообразной, реже удлинённой формы (фиг. 5,д). Они сложены бемитом, каолинитом, гётитом и гематитом. Сложные бобовины наиболее типичны для каменистых бокситов. Они обычно значительно крупнее простых. Их размер достигает иногда 30 мм в диаметре. В строении этих бобовин принимают участие более мелкие бобовины, сцементированные железисто–глиноземистым веществом. Нередко наблюдается сдавленность мелких бобовин



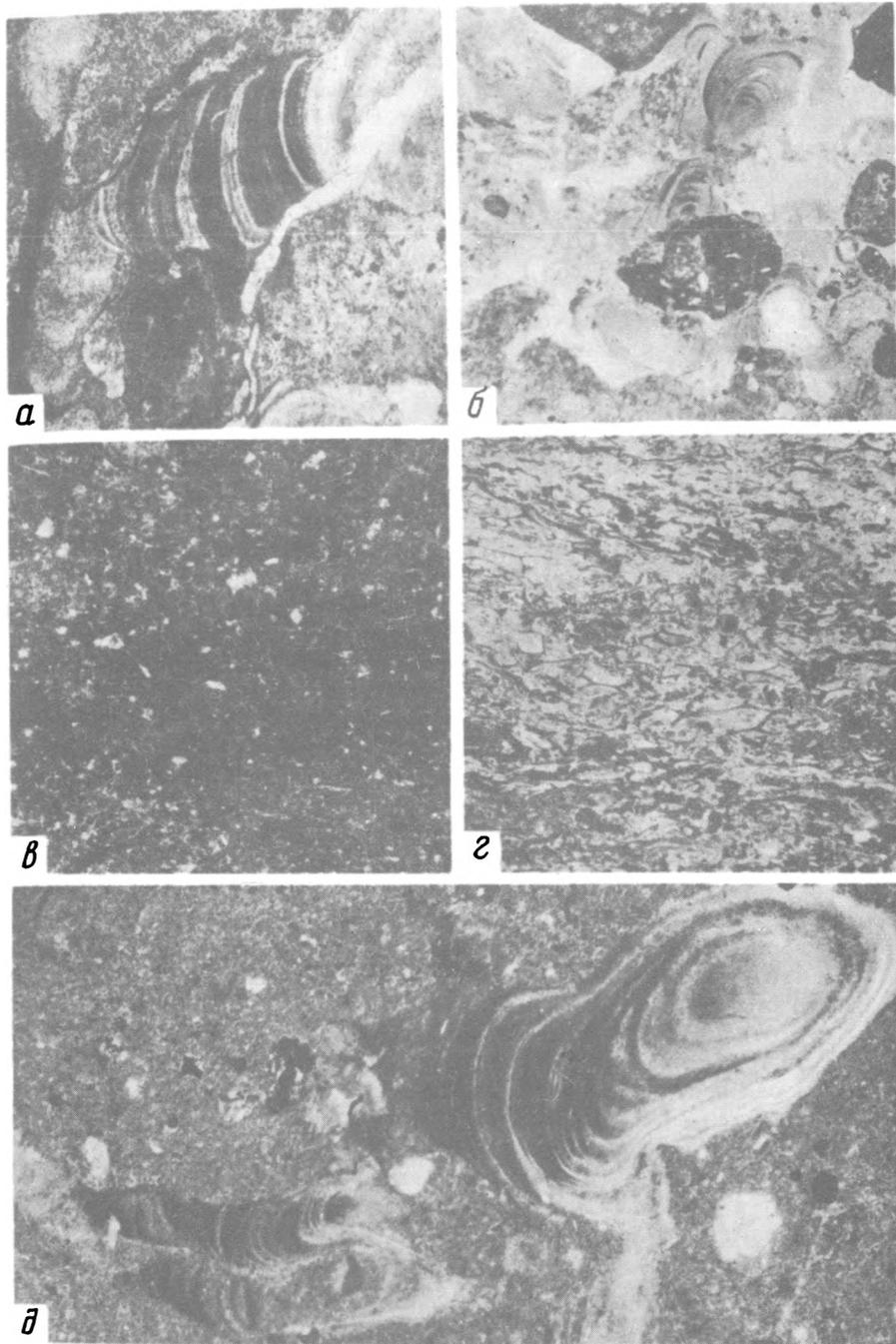
Фиг. 5. Микроструктуры бокситов

*a* - сгустки ферриаломогеля в цементе глинистого боксита; Северное месторождение, ув. 60, без анализатора; *б* - сухаристый боксит с редкособовой структурой и с обломочной структурой основной массы; Северное месторождение, ув. 9, без анализатора; *в* - сухаристый боксит с алевритовой структурой основной массы; Северное месторождение, ув. 8, без анализатора; *г* - выделения ферриаломогеля в цементе сухаристого боксита; Северное месторождение, ув. 60, без анализатора; *д* - простая бобовина в каменистом боксите; Северное месторождение, ув. 45, без анализатора



**Фиг. 6. Микроструктуры бокситов**

*a* – сложная бобовина в каменистом боксите; видна сдавленность мелких бобовин; Северное месторождение, ув. 45, без анализатора; *б* – сложная бобовина в каменистом боксите, ядром ее служат терригенные бобовины и их обломки; Северное месторождение, ув. 45, без анализатора; *в* – каменистый боксит с песчаниковой структурой; Верхне-Ухтинское месторождение, ув. 20, без анализатора; *г* – каменистый боксит с обломочно-бобовой структурой и с микробово-обломочной структурой цемента; Северное месторождение, ув. 20, без анализатора; *д* – выделения ферриалюмогеля в цементе каменистого боксита; Северное месторождение, ув. 60, без анализатора



Фиг. 7. Микроструктуры бокситов и глин

*a* – сгустки ферриаломогеля коллоидной структуры в цементе каменистого боксита; Северное месторождение, ув. 45, без анализатора; *б* – каменный боксит, видно как алломгель с коллоидной структурой нацело замещает цемент боксита и корродирует железистую бобовину; Северное месторождение, ув. 20, без анализатора; *в* – бокситистая глина с алевропелитовой структурой; Верхне-Ухтинское месторождение, ув. 20, без анализатора; *г* – верхняя бокситистая глина с фитопелитовой структурой; Северное месторождение, ув. 20, без анализатора; *д* – прожилки алломгеля коллоидной структуры в цементе аргиллитовидного боксита; Северное месторождение, ув. 60, без анализатора

(фиг. 6,а), свидетельствующая о том что в момент формирования сложной бобовины мелкие бобовины были в пластичном состоянии. Встречаются также сложные бобовины, ядрами которых служат обломки терригенных бобовин или фрагменты обломочно-бобового цемента (фиг. 6,б). Нужно заметить, что обломочно-бобовая структура в каменистых бокситах, обусловленная присутствием большого количества (20–30%) терригенных бобовин и их обломков, наиболее распространена в отличие от других разновидностей пород бокситовой пачки.

Основная масса (цемент) каменистых бокситов имеет микробобово-обломочную, обломочно-микробобовую и редко обломочную структуры (фиг. 6, в,г). Микробобовины размером от 0,1 до 1 мм довольно равномерно рассеяны в цементующем веществе бокситов. Под микроскопом видно, что основная масса вся состоит из микроскопических мелких зерен. В каменистых бокситах часты колломорфные структуры (фиг. 7,а; см. фиг. 6,д). Форма их струйчатая и сгустковая, происхождение вторичное, преимущественно эпигенетическое. Гелевидное вещество замещает основную массу, обособляется вокруг бобовин и их обломков, корродирует эти структурные элементы по краям, проникает по трещинам внутрь и нередко полностью их замещает вплоть до исчезновения первичной структуры (фиг. 7,б). В результате этого в боксите остаются лишь небольшие участки – реликты, сохранившие обломочную структуру.

Каменистые бокситы образуют линзообразные тела или желваки в средней части рудных тел, среди глинистых и сухаристых бокситов. По минеральному составу бокситы Тимшерского района (Северное месторождение) – гематит-каолинит-бемитовые, реже пирит-каолинит-бемитовые, Кедвинского (Верхне-Ухтинское месторождение) – гематит-каолинит-гипсбситовые, иногда бемит-гематит-каолинит-гипсбситовые (Беляев, Закругкин, 1971).

В сторону понижения рельефа рассмотренные бокситы и бокситоносные отложения сменяются бокситами озерно-болотного типа.

### **Бокситы и бокситоносные отложения озерно-болотного типа**

Бокситоносные отложения рассматриваемого типа представлены глинами существенно каолинитового состава, бокситистыми глинами и бокситами. Они залегают в неглубоких эрозионных и карстово-эрозионных депрессиях на склонах довизейских поднятий и у их подножий.

Глины существенно каолинитового состава – зеленоватого-серые (Тимшерский район) или пестроцветные (Кедвинский район), пластичные, иногда плотные (аргиллиты), однородные, листового-чешуйчатые, комковатые, массивные или прерывисто-горизонтально- и волнисто-слоистые. В глинах Тимшерского района, помимо каолинита, изредка встречаются гидрослюда, бемит и пирит, в глинах Кедвинского района – гидрослюда, гётит с гематитом, гипсбсит и бемит. Глины залегают в основании бокситоносной пачки, либо непосредственно на глинисто-карбонатном субстрате, либо на его элювиально-делювиальном чехле.

Глины бокситистые внешне очень напоминают каолинитовые глины и бокситы, с которыми связаны переходы. В зависимости от своего положения в разрезе они могут быть также подбокситовыми и надбокситовыми. Нижние бокситистые глины – светло-серые, серые, либо пестроокрашенные (Кедвинский район), пластичные или аргиллитовидные, безбобовые, местами редкобобовые, обычно массивные, иногда слоистые и неяснослоистые. Примесь обломочного материала в безбобовых глинах удается обнаружить только под микроскопом (см. фиг. 7,в). Обломочки глины каолинитовые, глиноземисто-каолинитовые и глиноземистые. Встречаются терригенные бобовины, пакетики каолинита и зерна аксессуарных минералов, аналогичных гем, которые описаны в глинах карстово-делювиального типа. Редкобобовые глины отличаются от безбобовых присутствием аутигенных бобовин до 5–10%. Бобовины серые, обычно грудно отличимые от основной массы; размер их 0,3 – 4 мм, форма округлая, эллипсоидальная и неправильная. Состав цемента тот же, что и в безбобовых глинах. В глинах обоих структурных типов нередко отмечается небольшое количество мелких углефицированных растительных остатков (см. фиг. 7,г). Верх-

ние (надбокситовые) глины в зависимости от содержаний тонкодисперсного углистого вещества – от светло-серых до темно-серых. По текстурно-структурным признакам похожи на подбокситовые.

Бокситы внешне весьма схожи с окружающими бокситистыми глинами и отличаются от них по химическому и минеральному составу. Среди бокситов условно можно выделить две разновидности: глинистую и аргиллитовидную.

Глинистые бокситы светло-серые, серые и красные, хрупкие, слабо пластичные. Структуры бокситов сходны со структурами бокситовых глин. Для бокситов наиболее характерны безбобовые и редкобобовые структуры. Первые из них доминируют. Структура цемента пелитовая, алевролитовая и песчано-пелитовая, текстура – массивная, иногда горизонтально- или волнисто-слоистая. В шлифах глинистые бокситы, отличаются от бокситистых глин колломорфными выделениями алюмогеля, обособляющегося вокруг бобовин и замещающего основную массу. Глинистые бокситы обычно слагают периферийные части рудных тел.

Аргиллитовидные бокситы более прочные и качественные, нежели глинистые. По содержанию глинозема и величине кремневого модуля они занимают промежуточное положение между сухаристыми и каменистыми бокситами, с одной стороны, и глинистыми, – с другой. Цвет бокситов серый, светло-серый и розовато-красный. Они часто содержат углефицированные растительные остатки. Структура бокситов безбобовая или редкобобовая.

Безбобовые бокситы внешне однородные, пелитовые. Под микроскопом часто представляют собой бесструктурную, слабоанизотропную массу, в связи с чем им нередко приписывали коллоидальную природу. Редкобобовые бокситы содержат небольшое (около 30%) количество серых аутигенных бобовин. Форма их округлая, чаще шарообразная, размеры от 1 до 20 мм, чаще 5–10 мм. Крупные бобовины представляют собой агрегаты более мелких бобовин, сцементированных алюмогелем. Бобовины отличаются от цемента более высоким содержанием  $Al_2O_3$ .

Наряду с описанными включениями в бокситах присутствуют зерна размером 0,1–1 мм (микробобовины). Они рассеяны в основной массе и хорошо видны под микроскопом. Содержание их обычно составляет 10–30%. В основной массе аргиллитовидных бокситов значительно чаще, чем в глинистых, встречаются различного рода сгустки алюмогеля, облекающие бобовины и замещающие основную массу. Нередки также тонкие прожилки и сгустки с колломорфной структурой (см. рис. 7, д). Они приурочены к грешинам, секут и корродируют бобовины. Происхождение их вторичное, эпигенетическое. Перераспределение вещества достигло максимума в аргиллитовидных бокситах. В.В. Беляев (1970б) показал, что возникновение сгустковых, колломорфных и микробобовых структур в основной массе южнотиманских бокситов связано главным образом с перераспределением вещества в самом бокситовом осадке, а не является следствием их первичного коллоидального состояния, как полагала П.В. Орлова (1960).

Минеральный состав бокситов Тимшерского района (Северное месторождение) – каолинит-бемитовый, Кедвинского (Верхне-Ухтинское месторождение) – каолинит-гипсбитовый, реже – бемит-каолинит-гипсбитовый.

## ВЫВОДЫ

В бокситоносных породах карстово-целювиального типа можно проследить постепенное преобразование структур от первично-обломочных в глинах смешанного состава и каолинитовых в бобово-обломочные структуры бокситистых глин и глинистых бокситов, а затем в обломочно-бобовые в сухаристых и каменистых бокситах. Это увеличение роли бобовых структур идет параллельно с изменением химического состава бокситовых пород – их обогащением глиноземом. Подобные структурные превращения свойственны также карстовым бокситам Казахстана, Западной Сибири и Енисейского края (Лисицына, Пастухова, 1963б; Бобров, 1968).

Сходство изменений структур бокситоносных отложений озерно-болотного и карстово-делювиального типов от глины к бокситам заключается в постепенном увеличении роли бобовины на фоне обогащения пород глиноземом. Отличие состоит в отсутствии среди озерно-болотных отложений явно выраженных обломочных структур, столь характерных для карстово-делювиальных бокситов. Это обусловлено тем, что заболоченные побережья водоемов, избыточные растительностью, отстояли далеко от источника сноса и служили в известной степени фильтром, препятствующим поступлению в них грубообломочного материала. Однородный пелитоморфный облик южнотиманских бокситов озерно-болотного типа позволил некоторым геологам (Гуляницкий, 1969; Кривцов, 1973) отнести их к хемогенно-осадочным образованиям. Однако это противоречит фактам. Грубообломочные бокситы фашиально сменяются тонкообломочными пелитоморфными бокситами, которые тоже естественно считать обломочными продуктами. Аналогичные фашиальные переходы Г.И. Бушинский (1964а,б, 1971, 1975) отмечает и для многих других месторождений бокситов.

Таким образом, структуры южнотиманских бокситов подразделяются на первичные, вторичные и наложенные. Первые из них – обломочные. Они присущи всем литологическим разностям пород бокситоносной толщи, но в наиболее чистом виде свойственны глинистым породам, представляющим собой переотложенный материал лагеритной коры выветривания, почти не затронутой вторичными процессами. Вторичные структуры наряду с обломками характеризуются присутствием вновь образованных структурных элементов – бобовины и сгустков гелей. Эти структурные элементы типичны для бокситистых глин и бокситов; они возникли в результате бокситизации переотложенного обломочного материала. Наложённые структуры – скопления и прожилки гелей различного состава – секут и замещают структуры первых двух типов. Обломочные структуры характеризуют специфику процесса накопления первичного материала, а структуры двух других типов свидетельствуют о ведущей роли вторичных преобразований в формировании бокситов (Бушинский, 1958, 1964а,б; Лисицына, Пастухова, 1964). Обломочный материал коры выветривания, переотложенный на склонах, в сухих частях долины и во временно затопляемых карстовых депрессиях подвергся вторичной лагеритизации, т.е. выносу кремнезема нисходящими водами, а в озерно-болотных водоемах – диагенезу и выносу кремнезема проточными водами. При этом естественно допустить, что в карстовых депрессиях возникали наиболее благоприятные условия для бокситизации. С одной стороны, делювий, выполняющий карстовые воронки, представлял собой рыхлую, легко проницаемую массу, с другой, – еще более проницаемыми были подстилающие карбонатные породы. Поэтому качество карстово-делювиальных бокситов более высокое, чем озерно-болотных.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТИТАНА И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Элементы титан, цирконий, галлий, скандий, хром, ванадий, бериллий, никель и другие, обладающие способностью осаждаться в виде окислов из кислых растворов, при их нейтрализации относятся к группе элементов-гидролизатов. При латеритном выветривании они весьма мало подвижны, поэтому накапливаются вместе с алюминием и железом в качестве остаточного продукта, образуя бокситы.

Изучение геохимии титана в бокситах прошло большой путь от общих представлений, изложенных впервые В.И. Вернадским и В.М. Гольдшмидтом, до более конкретных знаний и обобщений большого нового фактического материала (Виноградов, 1957; Страхов, 1963; Бушинский, 1958, 1963, 1975; Лисицына, Пастухова, 1963а; Закруткин и др., 1973). Геохимия же редких элементов-гидролизатов из-за отсутствия или несовершенства методов количественного анализа стала привлекать к себе внимание сравнительно недавно (Gordon, Murata, 1952; Bardossy, 1959; Marič, 1966; Бардоши, 1957; Терентьева, 1959; Почаджанов, 1964; Лавренчук, 1966; Теняков, 1965, 1970, 1971; Гуткин, 1968, 1970; Бурков, Клекль, 1972; Дудич, 1975). В настоящее время — это одна из перспективных областей исследования.

Поскольку титан является наиболее типичным представителем группы элементов-гидролизатов, с него мы и начнем изложение своего материала.

### Титан

Бокситы промышленных месторождений мира обычно содержат 2–3%  $TiO_2$ . Высокотитанистыми являются соколовские, татарские (на Ангаре) и гавайские бокситы. Они содержат  $TiO_2$  4–7%. Особенно богаты титаном многие бокситы Индии, содержащие 8–15%  $TiO_2$ . В процессе производства глинозема из бокситов титан накапливается в отходах — красных шламах, где его содержание иногда достигает 23%. В ряде стран изучаются возможности полутного извлечения титана из красных шламов (Пономарев и др., 1960; Travaux..., 1976).

На южном Тимане бокситы и бокситоносные отложения Северного и Верхне-Ухтинского месторождений близки как по средним содержаниям  $TiO_2$ , так и по преобладающим интервалам его содержания (табл. 1). Максимальные концентрации  $TiO_2$  (2,82 и 2,88%) наблюдаются в бокситах, более низкие (2,34 и 2,65%) в нижних бокситистых глинах, еще ниже (1,94–2,25%) в верхних и минимальные (1,96 и 2,04%) — в каолинистых глинах. Распределение содержания двуокиси титана в бокситах обоих месторождений, в нижних бокситистых глинах Северного месторождения и верхних бокситистых глинах Верхне-Ухтинского месторождения, близко к нормальному (фиг. 8), в каолинистых глинах Северного месторождения оно характеризуется положительной асимметрией и значительной эксцессией, указывающей на более устойчивые низкие содержания компонента. Наиболее отлчно распределение  $TiO_2$  в каолинистых и нижних бокситистых глинах Верхне-Ухтинского и верхних бокситистых глинах Северного месторождения. Это своеобразие выражается в наличии 2–3

Таблица 1

Химический состав бокситов и бокситоносных отложений Южного Тимана

Место- рождение	Порода	Число образцов	В процентах			
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Северное	Боксито- гая глина верхняя	22	<u>24,58-50,09</u> 37,70	<u>16,57-40,13</u> 30,62	<u>0,96-37,52</u> 5,35	<u>1,23-2,68</u> 1,94
	Боксит бе- митовый	26	<u>30,06-68,42</u> 50,35	<u>2,66-24,53</u> 14,16	<u>1,44-28,80</u> 8,68	<u>1,92-3,97</u> 2,88
	Боксито- гая глина нижняя	18	<u>27,51-48,10</u> 40,19	<u>20,45-41,03</u> 31,23	<u>1,36-19,04</u> 6,32	<u>1,32-3,23</u> 2,34
	Каолини- товая глина	14	<u>27,44-38,07</u> 34,58	<u>30,34-44,73</u> 39,65	<u>1,12-20,80</u> 5,54	<u>1,56-2,89</u> 2,04
Верхне-Углинское	Боксито- тая глина верхняя	16	<u>32,42-48,93</u> 42,63	<u>22,20-42,20</u> 30,83	<u>1,60-17,44</u> 4,91	<u>1,41-3,06</u> 2,25
	Боксит гиббси- товый	20	<u>38,74-58,50</u> 49,48	<u>7,76-22,81</u> 16,83	<u>0,96-18,96</u> 5,59	<u>2,22-3,68</u> 2,82
	Боксито- гая глина нижняя	16	<u>34,72-48,00</u> 41,75	<u>23,56-42,66</u> 31,86	<u>1,20-15,60</u> 6,00	<u>1,53-3,56</u> 2,65
	Каолини- товая глина	8	<u>26,01-38,56</u> 33,71	<u>31,60-43,84</u> 38,96	<u>1,28-28,00</u> 7,76	<u>1,22-3,08</u> 1,96

Примечание. В числителе - интервалы содержаний, в знаменателе - средние арифметические содержания.

Таблица 2

Химический состав литологических типов бемитовых бокситов Южного Тимана

Тип боксита	Число образ- цов	В процентах			
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Каменно- тый	5	<u>40,97-54,70</u> 48,88	<u>4,58-14,96</u> 8,84	<u>7,20-28,80</u> 16,18	<u>2,20-3,12</u> 2,66
Сухари- стый	4	<u>39,64-50,52</u> 46,83	<u>4,76-13,03</u> 10,63	<u>12,80-23,76</u> 18,42	<u>2,42-3,30</u> 2,83
Глинистый	6	<u>38,90-50,57</u> 45,20	<u>12,45-24,49</u> 18,87	<u>7,68-24,56</u> 14,82	<u>2,28-3,01</u> 2,79
Аргилли- товидный	14	<u>45,20-65,58</u> 55,07	<u>11,63-24,53</u> 19,62	<u>1,64-7,04</u> 3,61	<u>2,58-3,50</u> 3,07

В граммах на тонну						
Zr	Ga	Sc	Cr	V	Be	Ni
$\frac{330-1300}{620}$	$\frac{30-81}{52}$	$\frac{20-97}{46}$	$\frac{94-400}{170}$	$\frac{100-690}{310}$	$\frac{1,0-10,0}{3,0}$	$\frac{66-400}{150}$
$\frac{400-1000}{680}$	$\frac{46-100}{64}$	$\frac{17-81}{50}$	$\frac{100-330}{200}$	$\frac{100-400}{210}$	$\frac{1,6-11,2}{3,8}$	$\frac{56-200}{100}$
$\frac{230-710}{520}$	$\frac{38-59}{51}$	$\frac{17-62}{45}$	$\frac{94-240}{170}$	$\frac{64-320}{180}$	$\frac{1,8-8,0}{4,4}$	$\frac{60-240}{130}$
$\frac{330-580}{480}$	$\frac{30-58}{46}$	$\frac{10-70}{42}$	$\frac{98-220}{160}$	$\frac{76-190}{130}$	$\frac{1,5-8,0}{4,6}$	$\frac{68-290}{120}$
$\frac{160-1500}{610}$	$\frac{28-70}{50}$	$\frac{30-58}{48}$	$\frac{78-250}{140}$	$\frac{34-400}{150}$	$\frac{1,4-5,8}{1,7}$	$\frac{76-250}{140}$
$\frac{200-1600}{820}$	$\frac{42-115}{60}$	$\frac{42-84}{59}$	$\frac{88-430}{200}$	$\frac{84-520}{190}$	$\frac{1,1-4,2}{1,5}$	$\frac{90-250}{160}$
$\frac{150-1200}{560}$	$\frac{33-90}{56}$	$\frac{39-79}{56}$	$\frac{88-350}{180}$	$\frac{66-479}{210}$	$\frac{1,0-4,8}{1,4}$	$\frac{90-260}{150}$
$\frac{150-490}{350}$	$\frac{33-47}{40}$	$\frac{43-56}{49}$	$\frac{94-180}{140}$	$\frac{68-450}{230}$	$\frac{1,0-4,6}{1,2}$	$\frac{92-200}{140}$

В граммах на тонну						
Zr	Ga	Sc	Cr	V	Be	Ni
$\frac{400-840}{650}$	$\frac{49-89}{68}$	$\frac{47-81}{55}$	$\frac{130-220}{180}$	$\frac{160-330}{200}$	$\frac{2,2-11,2}{6,7}$	$\frac{80-140}{99}$
$\frac{520-710}{610}$	$\frac{48-67}{59}$	$\frac{25-65}{46}$	$\frac{100-200}{160}$	$\frac{140-300}{200}$	$\frac{1,6-7,8}{3,4}$	$\frac{62-140}{86}$
$\frac{500-760}{620}$	$\frac{49-61}{54}$	$\frac{17-57}{40}$	$\frac{110-200}{180}$	$\frac{100-290}{180}$	$\frac{1,6-4,5}{2,6}$	$\frac{56-150}{93}$
$\frac{650-990}{760}$	$\frac{52-90}{67}$	$\frac{41-69}{57}$	$\frac{160-330}{250}$	$\frac{150-400}{250}$	$\frac{1,5-7,2}{3,9}$	$\frac{70-160}{120}$

См. примечание к табл. 1.

Таблица 3

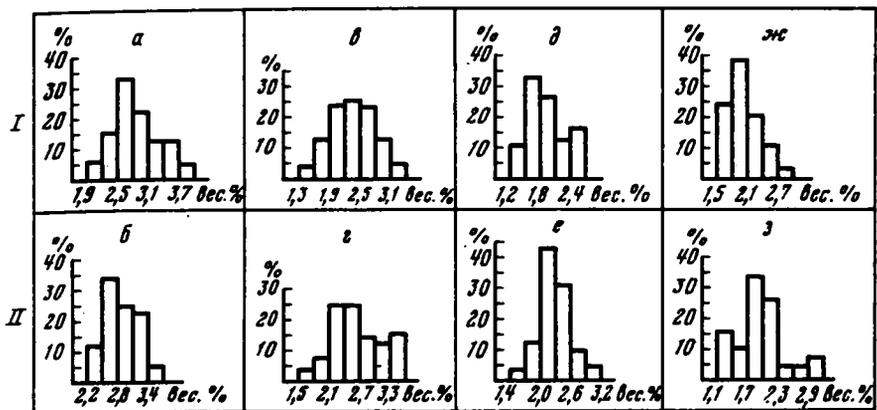
Значение отношений  $TiO_2$  (%) и малых элементов (г/г) к  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  (%) в литологических типах бемитовых бокситов

Тип боксита	$TiO_2$		Zr		Ga		Sc	
	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$
Каменистый	$\frac{0,046-0,058}{0,052}$	$\frac{0,08-0,43}{0,16}$	$\frac{11,2-15,8}{13,3}$	$\frac{23,1-117,4}{40,2}$	$\frac{1,0-1,8}{1,4}$	$\frac{3,1-10,0}{4,2}$	$\frac{0,8-1,5}{1,2}$	$\frac{1,9-6,6}{4,2}$
Сухаристый	$\frac{0,055-0,065}{0,060}$	$\frac{0,10-0,23}{0,15}$	$\frac{11,5-14,1}{13,0}$	$\frac{21,8-50,5}{33,4}$	$\frac{1,0-1,6}{1,3}$	$\frac{2,1-4,7}{3,2}$	$\frac{0,52-1,4}{0,99}$	$\frac{1,1-4,6}{2,7}$
Глинистый	$\frac{0,054-0,063}{0,059}$	$\frac{0,06-0,39}{0,18}$	$\frac{12,1-17,5}{13,7}$	$\frac{24,9-77,7}{41,8}$	$\frac{1,0-1,4}{1,2}$	$\frac{2,5-8,0}{3,6}$	$\frac{0,34-1,2}{0,89}$	$\frac{1,1-7,4}{3,2}$
Аргиллитовидный	$\frac{0,049-0,064}{0,056}$	$\frac{0,32-2,13}{0,85}$	$\frac{12,3-15,1}{13,8}$	$\frac{123-482,3}{210,9}$	$\frac{1,0-1,3}{1,2}$	$\frac{7,7-41,0}{18,6}$	$\frac{0,7-1,5}{1,04}$	$\frac{9,7-32,3}{15-9}$

Таблица 3 (окончание)

Тип боксита	Cr		V		Be		Ni	
	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$
Каменистый	$\frac{2,7-4,4}{3,7}$	$\frac{6,3-28,4}{14,2}$	$\frac{3,1-6,9}{4,3}$	$\frac{8,2-24,4}{15,6}$	$\frac{0,05-0,2}{0,14}$	$\frac{0,16-0,71}{0,46}$	$\frac{1,5-3,4}{2,1}$	$\frac{2,8-13,8}{7,5}$
Сухаристый	$\frac{2,5-3,9}{3,1}$	$\frac{4,0-14,6}{9,2}$	$\frac{3,6-6,0}{4,7}$	$\frac{6,6-21,3}{13,4}$	$\frac{0,04-0,2}{0,07}$	$\frac{0,07-0,6}{0,22}$	$\frac{1,3-3,5}{1,9}$	$\frac{2,9-5,9}{4,7}$
Глинистый	$\frac{2,2-4,9}{4,0}$	$\frac{8,1-29,3}{16,9}$	$\frac{2,0-5,8}{4,0}$	$\frac{7,1-38,2}{14,2}$	$\frac{0,03-0,09}{0,06}$	$\frac{0,03-0,6}{0,19}$	$\frac{1,1-3,3}{2,1}$	$\frac{3,3-13,0}{7,2}$
Аргиллитовидный	$\frac{3,05-5,4}{4,6}$	$\frac{37,5-102,4}{68,8}$	$\frac{2,8-8,8}{4,5}$	$\frac{30,6-129,4}{68,8}$	$\frac{0,03-0,13}{0,07}$	$\frac{0,3-3,75}{1,55}$	$\frac{1,3-3,1}{2,0}$	$\frac{10,0-85,4}{45,1}$

См. примечание к табл. 1.



Фиг. 8. Гистограммы распределения частот содержаний  $TiO_2$  в бокситах и бокситоносных отложениях Южного Тимана

I — Северное месторождение, II — Верхне-Ухтинское месторождение

a, б — бокситы; в, г — нижние бокситистые глины; д, е — верхние бокситистые глины; ж, з — нижние каолинистые глины

максимумов, которые свидетельствуют о том, что наряду с обычными содержаниями титана часто встречаются низкие и более высокие. Повышенные содержания титана свойственны аргиллитовидным разностям бокситов (3,07%); несколько беднее глинистые и сахаристые бокситы (соответственно 2,79 и 2,83%  $TiO_2$ ). Наименьшее содержание  $TiO_2$  (2,66%) присуще бокситам каменистого типа (табл. 2).

Величина отношения  $TiO_2:Al_2O_3$  составляет 0,060 в сахаристых бокситах и 0,059 — в глинистых (табл. 3). Несколько ниже она в аргиллитовидных разностях (0,056) и минимальна в каменистых (0,052), что является результатом разбавления их алюмогелем, не содержащим титана. Именно для каменистых бокситов наиболее характерны колломорфные (гелевидные) структуры. Отношение  $TiO_2:Fe_2O_3$  в красных каменистых, сахаристых и глинистых бокситах приблизительно одинаково (соответственно 0,16; 0,15 и 0,18), в серых аргиллитовидных увеличивается до 0,85 в результате выноса железа.

### Титан в бобовинах и цементе бокситов и глин

По данным С.И. Бенеславского (1963), соотношение содержаний двуокиси титана в бобовинах и цементирующей массе бокситов составляет 2:3, в то время как другие исследователи (Рожкова, Соболева, 1936; Шукина, 1936; Пастухова, 1965) отмечают более высокие концентрации в бобовинах.

Как видно из табл. 4, глиноземисто-железистые бобовины глин содержат  $TiO_2$ , как правило, меньше, чем основная масса, а железисто-глиноземистые и глиноземистые бобовины бокситов, наоборот, больше. В бобовинах и в цементе содержание  $Al_2O_3$  изменяется пропорционально содержанию  $TiO_2$ , о чем свидетельствуют близкие величины отношения  $TiO_2:Al_2O_3$  (табл. 5). В аутигенных бобовинах бокситов величина этого отношения (0,047) немного ниже, чем в цементирующем веществе (0,055). Отношение  $TiO_2:Fe_2O_3$  изменяется в широких пределах как в бобовинах, так и в цементе. В бобовинах бокситов средняя величина его составляет 0,42, а в цементе — 0,30. В бобовинах глин она равна 0,12, а в цементе — 0,18.

Таким образом, титан накапливается только в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов, причем концентрируется он активнее железа, но менее интенсивно, чем алюминий.

Таблица 4.

Химический состав бобовин и цемента бёмитовых бокситов и бокситистых глин

Обр №	Исходная порода	Бобовины											
		В процентах					В граммах на тонну						
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П.п.п.	TiO <sub>2</sub>	Zr	Ga	Sc	Cr	V	Be	Ni
1	Боксит каменистый	62,84	1,28	18,87	13,20	2,57	900	130	72	260	540	10,7	49
2	Боксит обеленный	61,41	7,06	4,92	15,74	2;56	900	120	57	220	640	2,9	60
3	Боксит сухаристый	60,56	1,15	17,33	15,17	2,58	900	120	67	200	800	10,4	46
4	Боксит глинистый	49,82	22,05	7,29	16,00	2,36	700	80	69	350	840	3,5	86
5	"	42,82	10,64	25,49	16,88	2,78	660	70	50	120	210	8,3	58
6	Боксит аргилли- товидный	62,72	7,36	2,14	17,40	2,75	960	130	77	500	240	4,3	160
	Среднее по бокситам	55,29	8,26	12,67	15,73	2,60	830	110	65	270	510	6,7	76
7	Глина бемит-ге- матит-каолини- говая	37,28	35,47	7,01	13,84	2,29	580	60	53	160	45	3,0	100
8	Глина бемит-као- линит-гематито- вая	22,60	18,08	43,03	13,72	1,25	440	100	47	130	420	22,8	92
9	Глина гематит- каолиниговая	22,49	22,12	41,98	10,38	1,46	520	82	49	70	480	15,6	88
10	То же	28,36	32,74	15,16	18,88	1,36	380	50	46	82	48	2,5	180
	Среднее по глинам	27,68	27,10	26,79	14,20	1,59	480	73	49	110	250	11,0	115

Величины титанового модуля в бобовинах красных и серых бокситов, формировавшихся в разных окислительно-восстановительных условиях, близки. Это указывает на то, что перераспределение титана и алюминия при диагенезе происходило независимо от величины окислительно-восстановительного потенциала среды (Закругкин и др., 1973).

### *Титан в минералах*

Материалом для исследования служили наиболее очищенные фракции породообразующих (бемит, гиббсит, каолинит, гематит и гётит) и второстепенных (пирит, сидерит, кальцит) минералов. Выделение этих фракций производилось из проб бокситов, заведомо обогащенных интересующим нас компонентом путем магнитной и электромагнитной сепарации и многократного разделения в тяжелых жидкостях. Окончательный отбор проводился под бинокуляром. Чистота материала контролировалась химическим, термическим и рентгеновским анализом. Бемитовые, каолиниговые, гематитовые, пиритовые и сидеритовые фракции оказались практически мономинеральными. В них содержания посторонних компонентов обычно не превышали 5%. В гиббситовых фракциях обнаружено около 5% бемита и около 10% каолинита.

Максимально обогащен титаном бемит (табл. 6). В нем содержание  $TiO_2$  изменяется от 2,88 до 4,62%, в среднем составляя 3,52%. Примерно такие же количества титана наблюдаются в бемите южноуральских, североуральских и тихвинских месторождений бокситов (Левандо, 1940; Рожкова, Лямина, 1948; Бенеславский, 1952).

Более низкие содержания  $TiO_2$  определены в южнотиманском гиббсите (2,34 и 3,88%, в среднем 3,11%). В гиббситовых фракциях из бокситов Чадобещкого, Краснооктябрьского, Татарского, Высокопольского и других месторождений они еще ниже ((Бенеславский, 1963, 1974; Хорошева, 1966). Известны также беститановые скопления гиббсита, образованные при выпадении из истинных растворов (Бушинский, 1958; Бенеславский, 1962). Следовательно, содержание титана в гиббсите – важный критерий условий его образования.

В каолините присутствует 1,80 – 2,50%, в среднем 2,10%  $TiO_2$ , т.е. заметно ниже, чем в бемите и гиббсите. В гематите и гётите обнаружено наименьшее количество  $TiO_2$  – 1,26–1,90%, в среднем – 1,58%.

Второстепенные минералы бокситов – пирит и сидерит – содержат соответственно 0,3 и 0,08%  $TiO_2$ . В кальците титан не обнаружен.

Таким образом, наиболее высокие концентрации титана свойственны породообразующим минералам. Эти же минералы главным образом определяют баланс титана в бокситах (табл. 7). Причем более 80% содержащейся в бокситах  $TiO_2$  связано с глиноземсодержащими минералами. На долю собственных минералов титана приходится 9–13% от  $TiO_2$ .

### *Формы титана в бокситах*

В бокситах, как правило, различаются три основные формы титана: в виде сравнительно крупных зерен самостоятельных минералов, способных давать россыпи; очень мелких кристаллов, легко переносимых во взвесьях; в виде изоморфной примеси в других минералах (Бушинский, 1963).

В собственной минеральной форме титан в бокситах Южного Тимана встречается в виде ругила, ильменита, реже анатаза (Закругкин и др., 1973). Часто присутствует лейкоксен, представляющий анатаз-ругиловый агрегат по ильмениту.

Ругил – наиболее распространенный титановый минерал южнотиманских бокситов – аллотригипный, реже аутигенный. Первый отмечается в форме столбчатых и изометричных зерен разной степени окатанности. Цвет – от желто-красного, темно-красного до коричневого и черного; размер зерен – 0,05–0,2 мм. Второй наблюдается в виде колленчатых сростков и игловидных кристаллов

Таблица 5

Значение отношений  $TiO_2$  (%) и малых элементов (г/г) к  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  (%)

№№ обр.	Исходная порода	$TiO_2$		Zr		Ga	
		$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$
Бсбовины							
1.	Боксит-гематит-као- линитовый, бемито- вый, каменистый	0,041	0,14	14,3	47,7	2,1	6,9
2	То же, обеленный	0,042	0,52	14,7	183	2,0	24,4
3	Боксит гематит-као- линит-бемитовый, су- харистый	0,042	0,15	14,9	51,8	2,0	6,9
4	Боксит гематит-као- линит-бемитовый, глинистый	0,047	0,32	14,1	96,1	1,6	11,0
5	То же	0,065	0,11	15,4	25,9	1,6	2,7
6	Боксит каолинит-бе- митовый, аргилито- видный	0,043	1,29	15,3	449	2,1	61,0
	Среднее по бокситам	0,047	0,42	14,8	142,2	1,9	18,8
7	Глина бемит-гематит- каолинитовая	0,061	0,33	15,6	82,8	1,6	8,6
8	То же	0,052	0,03	19,5	10,2	4,4	2,3
9	Глина гематит-као- линитовая	0,065	0,03	19,6	12,4	3,6	1,9
10	Глина каолинитовая	0,048	0,09	13,4	24,4	1,8	3,3
	Среднее по глинам	0,056	0,12	17,0	32,4	2,6	2,7
Цемент							
1	Боксит гематит-као- линитовый, бемито- вый, каменистый	0,051	0,18	14,8	51,4	1,3	4,7
2	То же, обеленный	0,060	0,16	10,8	28,1	1,3	3,5
3	Боксит гематит-као- линит-бемитовый, су- харистый	0,050	0,15	10,2	31,2	1,4	4,4
4	Боксит гематит-као- линит-бемитовый, глинистый	0,062	0,34	16,2	88,7	1,4	7,5
5	То же	0,050	0,15	16,2	47,9	1,4	4,0
6	Боксит каолинит-бе- митовый, аргили- товый	0,055	0,83	11,7	178,5	1,3	20,0
	Среднее по бокситам	0,055	0,30	13,5	71,0	1,4	5,3
7	Глина бемит-гематит- каолинитовая	0,066	0,18	16,6	45,5	1,4	3,9
8	То же	0,067	0,12	21,7	37,3	1,4	2,4
9	Глина гематит-као- линитовая	0,067	0,15	17,6	39,7	1,6	3,7
10	Глина каолинитовая	0,066	0,28	12,9	51,3	1,4	5,5
	Среднее по глинам	0,066	0,18	17,2	43,4	1,5	4,0

(%) в бобовинах и цементе бокситов и глини

Sc		Cr		V		Be		Ni	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Бобовины									
1,2	3,8	4,1	13,8	8,6	28,7	0,20	0,57	0,8	2,6
0,9	11,6	3,6	44,8	10,5	130,1	0,05	0,59	0,9	12,2
1,1	3,9	3,3	11,6	13,3	46,2	0,20	0,60	0,8	2,7
1,4	9,5	7,0	47,9	16,9	115,3	0,07	0,48	1,7	11,8
1,2	1,9	2,9	4,7	4,9	8,2	0,20	0,33	1,4	2,3
1,2	36,0	8,0	234	3,9	112,2	0,07	2,0	2,6	75,0
1,2	11,1	4,8	59,5	9,7	73,4	0,12	0,76	1,4	17,8
1,4	7,6	4,3	22,9	1,2	6,5	0,08	0,43	2,7	14,3
2,1	1,1	5,8	3,0	18,6	9,8	1,0	0,53	4,1	2,1
2,2	1,2	3,1	1,7	21,4	11,4	0,70	0,37	3,9	2,1
1,6	2,9	2,9	5,4	1,7	3,2	0,09	0,16	6,4	11,9
1,8	3,2	4,0	8,2	10,7	7,7	0,47	0,37	4,3	7,6
Цемент									
1,1	3,7	3,6	12,6	4,7	16,3	0,11	0,36	1,1	3,9
1,1	2,9	3,0	7,7	7,0	18,3	0,05	0,13	2,3	5,9
1,4	4,1	3,1	9,5	9,1	27,6	0,12	0,38	1,8	8,0
1,2	6,4	4,5	24,7	8,0	43,2	0,07	0,38	2,1	11,6
1,0	3,0	2,4	7,1	2,0	5,9	0,08	0,24	1,3	3,9
1,3	19,1	6,9	105	2,5	37,0	0,07	1,0	2,6	40,0
1,2	6,5	4,0	27,8	5,5	24,7	0,08	0,41	1,9	12,2
1,2	3,3	4,0	11,0	2,3	6,2	0,09	0,24	4,0	11,0
0,9	1,6	6,2	10,7	6,8	11,7	0,09	0,16	1,7	3,0
1,5	3,5	3,1	6,9	4,8	11,0	0,08	0,19	2,1	4,8
1,1	4,3	6,3	25,0	2,8	11,3	0,06	0,24	2,8	11,0
1,2	3,1	4,9	13,4	4,2	10,1	0,08	0,21	2,6	7,5

Таблица 6

Химический состав минеральных фракций бокситов Южного Тимана

Фракция	Число образцов	В процентах	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Бемитовая	5	$\frac{71,73-79,78}{75,78}$	$\frac{0,24-2,20}{0,89}$
Гиббситовая	2	$\frac{57,92-58,85}{58,38}$	$\frac{5,02-5,44}{3,23}$
Каолинитовая	6	$\frac{36,43-38,68}{37,48}$	$\frac{41,48-43,82}{42,88}$
Гематит-гётитовая	4	$\frac{2,97-10,97}{5,70}$	$\frac{1,52-3,76}{2,64}$
Пиритовая	2	Не опр.	Не опр.
Сидеритовая	1	"	"
Кальцитовая	1	"	"

Таблица 6 (окончание)

Фракция	Число образцов	В граммах на тонну		
		Zr	Ga	Sc
Бемитовая	5	$\frac{450-960}{740}$	$\frac{84-120}{93}$	$\frac{62-96}{74}$
Гиббситовая	2	$\frac{610-1000}{800}$	$\frac{68-98}{83}$	$\frac{55-65}{60}$
Каолинитовая	6	$\frac{240-440}{380}$	$\frac{36-58}{42}$	$\frac{30-67}{45}$
Гематит-гётитовая	4	$\frac{680-1200}{900}$	$\frac{86-130}{110}$	$\frac{61-84}{74}$
Пиритовая	2	$\frac{270-360}{310}$	Не обн.	$\frac{61-84}{74}$
Сидеритовая	1	210	"	64
Кальцитовая	1	Не обн.	"	Не обн.

Примечание. В числителе - интервалы содержаний, в знаменателе - средние арифметические содержания.

желто-красного и желтого цветов. Устанавливается также в составе лейкоксеновых псевдоморфоз по ильмениту.

Анаказ представлен теми же двумя разновидностями, что и рутил. Форма аллотигенного анаказа - окатанные зерна таблитчатого и дипирамидального габитуса. Окраска серо-голубая и синяя, размеры - 0,02-0,1 мм. Встреча-

В процентах		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П. п. п.	TiO <sub>2</sub>
$\frac{1,79-4,27}{2,34}$	$\frac{15,18-16,82}{15,64}$	$\frac{2,28-4,62}{3,52}$
$\frac{0,96-1,03}{0,99}$	$\frac{29,82-30,72}{30,27}$	$\frac{2,34-3,88}{3,11}$
$\frac{1,31-1,92}{1,57}$	$\frac{13,26-14,81}{14,24}$	$\frac{1,80-2,50}{2,10}$
$\frac{73,46-82,68}{77,19}$	$\frac{6,24-12,76}{9,27}$	$\frac{1,26-1,90}{1,58}$
Не опр.	Не опр.	$\frac{0,05-0,12}{0,08}$
"	"	0,3
"	"	Не обн.

В граммах на тонну			
Cr	V	Be	Ni
$\frac{200-320}{260}$	$\frac{80-340}{190}$	$\frac{2,0-6,5}{3,4}$	$\frac{68-86}{75}$
$\frac{200-260}{230}$	$\frac{100-170}{140}$	Сл.	$\frac{56-120}{90}$
$\frac{100-280}{180}$	$\frac{90-180}{130}$	$\frac{2,9-7,2}{4,3}$	$\frac{100-230}{160}$
$\frac{100-200}{160}$	$\frac{840-1400}{1100}$	$\frac{3,8-5,9}{4,7}$	$\frac{190-330}{260}$
$\frac{110-130}{120}$	$\frac{370-670}{470}$	Не обн.	$\frac{130-220}{170}$
170	440	5,2	110
Не обн.	Сл.	Не обн.	Сл.

ются неокатанные кристаллики того же габитуса, вероятно аугигенные. Аугигенный анагаз, кроме того, составляет часть лейкоксена, что доказано рентгеновским анализом.

Ильменит — аллотигенный минерал — наблюдается в виде угловато- и округло-окатанных зерен размером 0,1-0,2 мм. Большинство их сохраняет очер-

Таблица 7

Распределение  $TiO_2$  по минералам в бокситах Южного Тимана

Минерал	Минерал в боксите, в %	В минерале, в %	Приходящийся на минерал, в %	В минерале, к % от исходного в боксите
<i>Бемитовые бокситы Северного месторождения</i>				
Бемит	49	3,52	1,72	60
Каолинит	31	2,10	0,65	23
Гематит + гётит	8	1,64	0,13	4
Кальцит	7	Не обн.	-	-
Пирит	4	0,08	0,003	-
Сидерит	1	0,30	0,003	-
Сумма	-	-	2,506	87
<i>Гиббситовые бокситы Верхне-Ухтинского месторождения</i>				
Гиббсит	55	3,11	1,71	60
Каолинит	39	2,00	0,78	28
Гематит + гётит	6	1,36	0,08	3
Сумма	100	-	2,57	91

Примечание. Содержание  $TiO_2$  в бемитовом боксите - 2,88%, в гиббситовом - 2,82% (см. табл. 1).

гания кристаллов, среди которых преобладают пластинчатые гексагональные и ромбоэдрические формы. Ильменит в той или иной степени лейкоксенизирован.

Агрегаты лейкоксена встречаются в форме хорошо окатанных зерен размером 0,01-0,1, редко до 0,3 мм. У них сохранились очертания материнского минерала-ильменита. Цвет лейкоксена изменяется от темно-коричневого, бурого до желтого, желтовато-белого и серо-голубого. В отраженном свете разноокрашенные разновидности лейкоксена имеют сходный показатель отражения, слабо отличающийся от показателя отражения ильменита. Продукты с низким (близким к нулевому) показателем отражения, характерным для аморфных железо-титановых окислов, среди лейкоксенов отсутствуют.

Рентгенометрический анализ показал, что лейкоксен сложен кристаллическими фазами, главной среди которых является рутил. В черных и бурых лейкоксенах, кроме рутила, содержится остаточный ильменит, в желтых и белых появляются главные линии анатаза. В бокситах Южного Тимана преобладают рутиловый лейкоксен и рутил; анатаз встречается в виде единичных знаков; анатазовый лейкоксен не превышает 1-3% от общего содержания лейкоксена.

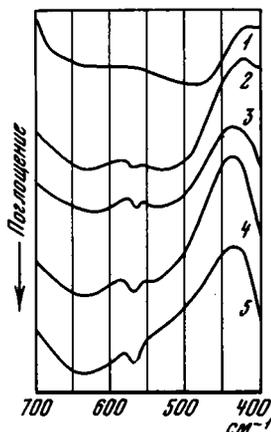
На долю собственных титановых минералов тяжелой фракции приходится 9-13%  $TiO_2$ , а остальное количество титана в бокситах сосредоточено в породообразующих минералах: бемите, гиббсите, каолините, гематите и гётите.

Для выяснения характера связи титана с минералами окислов и гидроокислов железа проведено сравнительное изучение красных бокситов и глин и их нерастворившихся остатков после обработки 10%-ной HCl при кратковременном (3-5 мин.) кипячении. В процессе обесцвечивания бемитовых бокситов и бокситистых глин Северного месторождения содержание  $TiO_2$  в твердых остатках систематически увеличивалось (табл. 8), что свидетельствует об отсутствии кристаллохимической связи титана с железом. При обесцвечивании гиббситовых бокситов и сопровождающих их глин Верхне-Ухтинского месторож-

дения (табл. 9) в солянокислый раствор перешло не более 13%, в среднем около 6% исходного содержания  $TiO_2$ . Связано ли это количество двуокиси титана с минералами окиси и гидроокиси железа или же с гиббситом, который также частично растворялся, сказать трудно.

Таким образом, около 80%  $TiO_2$ , содержащейся в бокситах, приходится на долю глиноземсодержащих минералов – гиббсита, бемита и каолинита. Относительно формы нахождения титана в гиббсите и бемите сведения разноречивы. Одни исследователи (Рожкова, Лямина, 1948; Гладковский и др., 1970) связывают титан с тонкодисперсными собственными минералами, другие (Мигдисов, 1963) считают его изоморфной примесью. По мнению С.И. Бенеславского (1963), в минералах гидроокиси алюминия возможна та и другая форма титана.

Фиг. 9. ИК-спектры бемита  
1 – из Вишневых гор; 2–5 –  
из бокситов Южного Тимана



Ранее (Закруглин, Тюрина, 1972; Закруглин и др., 1973) была предпринята попытка подойти к решению этого вопроса путем использования фазового химического и рентгеноструктурного анализов. При этом установлено, что в гиббсите преобладающая форма титана собственноминеральная, а в бемите – изоморфная. Однако потребовались новые эксперименты с привлечением оригинальных методик, чтобы доказать правильность сделанных выводов. Для выяснения формы титана в минералах гидроокиси алюминия мы воспользовались методом инфракрасной спектроскопии, большие возможности которого для решения подобных задач хорошо известны.

Запись ИК-спектров образцов бемита и гиббсита с различным содержанием  $TiO_2$  велась на инфракрасном спектрофотометре VR-20 в интервале длин волн 400–4000  $cm^{-1}$ . Препараты готовились методом осаждения на пластинку минерального порошка с размером частиц менее  $5\mu$  из его взвеси в бутиловом спирте. ИК-спектры поглощения исследуемых образцов представлены на фиг. 9, их химический состав в табл. 10. ИК-спектры беститанового бемита из Вишневых гор и титаносодержащих образцов бемита из южнотиманских бокситов по положению полос поглощения в высокочастотной области оказались идентичными, поэтому на графике показана только область 400–700  $cm^{-1}$ , где замечены основные изменения.

При сравнении ИК-спектров беститанового и титаносодержащих бемитов выявляется следующая особенность: появление у последних в коротковолновом плече полосы 535  $cm^{-1}$  Al–O колебаний пика 575  $cm^{-1}$ , интенсивность которого возрастает соответственно увеличению содержания  $TiO_2$ .

Отсутствие полосы 575  $cm^{-1}$  у вишневогорского бемита, ее появление и увеличение относительной интенсивности с увеличением содержания титана в образцах бемита из бокситов свидетельствует о связи появившейся полосы с присутствием титана и колебаниями Ti–O связей. Проявление в области 500–600  $cm^{-1}$  валентных колебаний Ti–O в соединениях с титаном в октаэдрической координации подчеркивалось многими исследователями (Плюснина, Зай-

Таблица 8

Химический состав бобовин и цемента бемитовых бокситов, бокситистых

Тип боксита	Материал	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	В процентах				
			$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	П.п.п.	$\text{TiO}_2$
Кремнистый, красный	Бобовины	49,10	62,84	1,28	18,87	13,20	2,57 (5)
	Нерастворимый остаток бобовин - 70%	49,10	79,55	1,62	3,39	13,68	3,48
	Цемент	5,28	55,39	10,50	15,97	14,06	2,84 (0)
	Нерастворимый остаток цемента - 80%	5,11	64,84	12,68	2,58	14,60	3,72
То же, серый	Бобовины	8,69	61,41	7,06	4,92	15,74	2,56 (0)
	Нерастворимый остаток бобовин - 90%	7,16	65,11	9,10	5,65	14,44	3,06
	Цемент	2,65	37,23	14,06	14,27	19,10	2,24 (0)
	Нерастворимый остаток цемента - 84%	2,46	41,01	16,66	17,89	18,12	2,88
Сухаристый, красный	Бобовины	52,70	60,56	1,15	17,33	15,17	2,58 (0)
	Нерастворимый остаток бобовин - 76%	78,80	77,26	0,98	2,18	15,00	3,50
	Цемент	2,43	42,01	17,27	13,77	18,85	2,12 (0)
	Нерастворимый остаток цемента - 71%	2,39	56,21	23,47	1,79	14,53	3,14
Глинистый, красный	Бобовины	4,02	42,82	10,64	25,49	16,88	2,10 (0)
	Нерастворимый остаток бобовин - 61%	3,69	61,80	16,75	1,49	15,40	3,58
	Цемент	2,40	42,01	17,54	14,20	17,74	2,78 (0)
	Нерастворимый остаток цемента - 72%	2,37	54,96	23,20	1,57	14,76	3,88
То же, серый	Бобовины	2,26	49,82	22,05	7,29	16,00	2,36 (0)
	Нерастворимый остаток бобовин - 82%	2,07	54,23	26,21	1,38	14,28	3,30

глин и их нерастворимых остатков после обработки 10%-ной HCl

В граммах на тонну						
Zr	Ga	Sc	Cr	V	Be	Ni
900 (0)	130 (25)	72 (29)	260 (46)	540 (66)	10,7 (73)	49 (28)
1300	140	70	200	260	4,1	50
820 (2)	74 (11)	59 (24)	200 (24)	260 (35)	5,8 (24)	62 (27)
1000	82	56	190	210	5,5	56
900 (4)	120 (29)	57 (9)	220 (0)	640 (10)	2,9 (0)	60 (0)
960	95	58	260	640	3,3	69
400 (0)	50 (33)	41 (17)	110 (1)	260 (3)	1,8 (0)	84 (6)
480	40	41	130	300	2,2	94
900 (0)	120 (18)	67 (30)	200 (39)	800 (60)	10,4 (71)	46 (17)
1200	130	62	160	420	3,9	50
430 (0)	60 (10)	57 (23)	130 (35)	380 (37)	5,2 (30)	110 (46)
650	76	62	120	340	5,0	88
610 (15)	70 (30)	50 (48)	120 (39)	210 (59)	8,3 (76)	58 (46)
850	80	42	120	140	3,3	51
680 (0)	57 (12)	43 (20)	100 (0)	84 (6)	3,4 (2)	56 (5)
960	69	48	140	110	4,6	74
700 (17)	80 (12)	69 (36)	350 (44)	840 (66)	3,5 (25)	86 (23)
710	85	54	240	340	3,2	80

Таблица 8 (окончание)

Тип боксита	Материал	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	В процентах				
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П.п.п.	TiO <sub>2</sub>
Глинистый, серый	Цемент	1,86	44,42	23,91	8,12	17,20	2,74 (13)
	Нерастворимый остаток цемента - 78%	1,81	51,71	28,55	1,58	14,50	3,00
Каолинит-бемитовый аргиллитовидный	Бобовины	8,52	62,72	7,36	2,14	17,40	2,75 (3)
	Нерастворимый остаток бобовин - 95%	7,94	63,02	7,94	2,10	15,99	2,80
	Цемент	2,33	49,46	21,22	3,25	16,80	2,71 (2)
	Нерастворимый остаток цемента - 94%	2,32	50,00	21,60	3,18	15,74	2,82
Глина гематит-бемит-каолини-товая	Бобовины	1,05	37,28	35,47	7,01	13,84	2,29 (3)
	Нерастворимый остаток бобовин - 85%	1,00	40,18	39,84	1,26	14,25	2,61
	Цемент	0,94	32,56	34,48	11,88	13,34	2,17 (3)
	Нерастворимый остаток цемента - 70%	0,91	38,00	41,60	2,89	13,99	3,00
То же	Бобовины	1,25	22,60	18,08	43,03	13,72	1,25 (2)
	Нерастворимый остаток бобовин - 52%	0,95	38,47	40,52	3,42	14,32	2,35
	Цемент	1,00	32,40	32,64	18,81	13,26	2,17 (0)
	Нерастворимый остаток цемента - 80%	0,93	38,68	41,46	2,24	13,76	2,70
Глина гематит-каолини-товая	Бобовины	1,01	22,49	22,12	41,98	10,38	1,46 (0)
	Нерастворимый остаток бобовин - 55%	0,84	34,91	41,52	6,22	13,48	2,72
	Цемент	0,90	33,00	36,56	14,61	12,98	2,24 (0)
	Нерастворимый остаток цемента - 79%	0,88	37,34	42,32	0,96	13,54	2,95

Примечание. Цифры в скобках - доля элемента, перешедшая в раствор (в %), от исходного содержания.

В граммах на тонну

Zr	Ga	Sc	Cr	V	Be	Ni
720 (19)	61 (11)	52 (13)	200 (14)	350 (40)	3,1 (25)	94 (17)
750	69	58	220	270	2,9	100
960 (0)	130 (4)	77 (2)	500 (0)	240 (0)	4,3 (9)	160 (5)
1200	140	79	530	260	4,1	160,
580 (0)	64 (0)	62 (1)	340 (0)	120 (0)	3,2 (0)	130 (13)
620	68	65	360	140	3,4	120
580 (25)	60 (10)	53 (41)	160 (0)	60 (20)	3,0 (13)	100 (64)
510	64	36	200	56	3,1	42
540 (20)	46 (21)	39 (38)	130 (3)	52 (19)	2,9 (30)	130 (56)
620	52	35	180	60	2,8	81
440 (28)	100 (69)	47 (68)	130 (60)	420 (85)	22,8 (96)	92 (43)
620	59	28	100	120	3,0	100
700 (13)	46 (19)	30 (20)	200 (12)	220 (63)	3,0 (30)	56 (7)
760	46	30	220	100	2,6	65
520 (43)	82 (62)	49 (63)	70 (21)	480 (85)	15,6 (91)	88 (37)
560	56	32	100	130	2,6	100
580 (0)	54 (37)	50 (23)	100 (21)	160 (51)	2,9 (37)	70 (0)
760	43	77	100	100	2,3	91

Таблица 9

Химический состав гиббситовых бокситов, бокситистых глин и их нераство

Материал	В процентах					
	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	П.п.п.	$TiO_2$
Боксит-гематит-каолинит-гиббситовый аргиллитовидный	4,41	38,09	8,64	26,88	22,59	2,58 (13)
Нерастворимый остаток - 52%	3,16	50,53	16,01	3,42	24,32	4,28
То же, боксит	2,70	38,74	14,32	20,64	21,03	2,80 (7)
Нерастворимый остаток - 58%	2,14	48,25	22,57	2,44	21,38	4,46
То же, боксит	3,67	45,90	12,52	11,68	23,86	3,06 (13)
Нерастворимый остаток - 64%	2,84	52,43	18,46	1,72	22,69	3,95
То же, боксит	2,28	47,26	20,74	5,88	22,36	3,26 (0)
Нерастворимый остаток - 87%	2,05	48,05	23,48	1,21	22,20	3,68
То же, боксит	2,11	47,88	22,66	6,83	20,00	3,38 (0)
Нерастворимый остаток - 80%	1,83	47,90	26,12	1,38	20,34	4,25
Глина гематит-гиббсит-каолининовая	1,64	38,61	23,56	15,60	18,60	2,16 (7)
Нерастворимый остаток - 72%	1,38	44,77	32,44	1,34	19,11	2,78
То же, глина	1,22	37,03	30,40	11,36	15,89	2,60 (3)
Нерастворимый остаток - 74%	1,00	40,19	40,23	1,19	14,88	3,40
То же, глина	0,91	36,18	39,66	8,01	13,72	1,80 (2)
Нерастворимый остаток - 80%	0,91	39,09	42,96	1,08	13,97	2,20

Примечание. Цифры в скобках - доля элемента, перешедшая в раствор (в %), от исходного содержания.

цева, 1971; Tarte, 1971). Присутствие собственных соединений  $TiO_2$  не должно оказывать влияние на характер ИК-спектров бемита, поскольку ни рутил, ни анатаз не дают четких и узких полос поглощения (Рудницкая, Зиборова, 1967). Тем не менее мы все же провели изучение влияния анатаза на характер ИК-спектров бемита. Для этого были приготовлены и сняты искусственные смеси указанных минералов с различными их соотношениями (фиг. 10). При рассмотрении ИК-спектров видно, что с возрастанием в смеси доли

В граммах на тонну						
Zr	Ga	Sc	Cr	V	Be	Ni
870 (5)	90 (60)	77 (57)	160 (57)	520 (71)	1,1	180 (60)
1600	70	64	130	290	Сл.	140
820 (0)	86 (46)	68 (44)	140 (50)	450 (66)	4,2 (52)	150 (54)
1500	79	66	120	260	3,4	120
370 (5)	81 (39)	56 (21)	120 (41)	380 (60)	1,3	190 (40)
540	76	68	110	240	Сл.	180
990 (0)	88 (26)	73 (17)	190 (13)	320 (46)	1,6	140 (13)
1200	75	69	190	200	Сл.	140
340 (0)	54 (16)	45 (10)	100 (20)	220 (56)	1,8	84 (5)
500	56	50	100	120	Сл.	100
330 (9)	58 (27)	79 (47)	150 (37)	370 (60)	1,6	92 (40)
420	58	58	130	210	Сл.	77
290 (14)	49 (22)	54 (50)	130 (43)	280 (36)	3,8 (55)	130 (48)
340	52	36	100	240	2,3	90
600 (13)	54 (24)	47 (34)	190 (15)	300 (26)	1,2	150 (15)
650	51	39	200	270	Сл.	160

анатаза разрешающая способность полосы  $575 \text{ см}^{-1}$  в бемите заметно ухудшается. Эта полоса едва ли связана также с присутствием железа или кремнезема, так как их количество обычно повышается в другом порядке.

Необходимо отметить, что полоса в области  $575 \text{ см}^{-1}$  фиксируется также на ИК-спектре гиббсита (фиг. 11). Однако отсутствие ее связи с колебаниями Ti - O отчетливо видно при сравнении спектров беститанового гиббсита и его титаносодержащего аналога. Более того, с возрастанием в гиббсите ко-

Таблица 10

Химический состав бемита (1-5) из Вишневых гор (1) и бемитовых и гиббситовых (6-8) фракций из бокситов Южного Тимана (2-8), в %

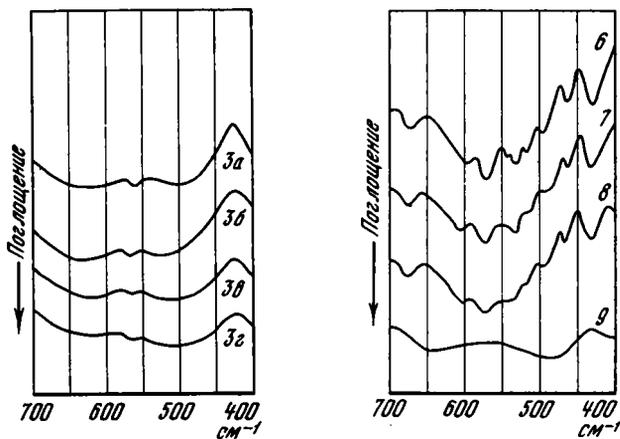
Обр., №	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	П.п.п.
1	82,86	0,87	0,62	-	15,59
2	76,49	2,03	2,93	2,28	15,42
3	78,08	1,21	2,18	2,80	15,18
4	73,77	0,68	4,27	3,20	16,82
5	77,00	2,20	2,12	3,60	15,36
6	64,58	0,44	0,40	Сл.	34,47
7	58,85	5,02	0,96	2,34	30,72
8	57,92	5,44	1,03	3,88	29,82

личества TiO<sub>2</sub> разрешающая способность полосы 575 см<sup>-1</sup> заметно ухудшается. Это и естественно, поскольку в гиббсите титан находится в виде тонкодисперсного анатаза, для которого, как уже отмечалось, характерны широкие диффузные полосы поглощения. Проявление в спектре гиббсита полосы 575 см<sup>-1</sup> связано скорее всего с колебаниями Al - O, отражающими неравнопрочность связей между алюминием и кислородом.

Таким образом, результаты ИК-спектроскопии подтверждают сделанные ранее выводы об изоморфной форме титана в бемите и собственноминеральной - в гиббсите.

Ведущая роль в реализации двух форм вхождения элемента в состав минерала принадлежит кристаллохимическим факторам, среди которых наиболее "жестким" является координационное число (Поваренных, 1972). С изменением координационного числа существенно меняются межатомные расстояния и, следовательно, возникает объективная причина, влияющая на степень совершенства (емкость) изоморфизма. Как отмечалось ранее (Закруткин и др., 1973), в бемите эффективное координационное число алюминия равно 5,75, в гиббсите - 5,20. Поскольку катионы с большим ионным радиусом (межатомным расстоянием) предпочтительнее входят в структуру с более высоким координационным числом (Семенов, 1957), то преимущественная фиксация титана в структуре бемита (но не гиббсита) становится вполне объяснимой. Отсюда следует, что в изначально гиббситовых бокситах основная форма титана должна быть собственноминеральной, а в бемитовых - изоморфной.

Нужно, однако, отметить, что возможность первоначально бемитового состава бокситов, наряду с гиббситовым, нередко оспаривается. При этом считается, что гиббсит представляет собой первый глиноземный минерал, кристаллизующийся при нормальном течении латеритного процесса, а моногидроокислы алюминия (в том числе и бемит) образуются в результате дегидратации гиббсита в течение стадий диагенетического и катагенетического преобразования вещества (Вишняков, 1953). Но с такой позиции трудно объяснить присутствие на Южном Тимане и в некоторых других районах совместно бемитовых и гиббситовых бокситов; имеющих одно и то же стратиграфическое положение и близкие геологические условия залегания. Эти факты, равно как и изоморфная форма титана в бемите, противоречат основному положению дегидратационной гипотезы и в то же время свидетельствуют о возможности образования бемита непосредственно при разрушении исходных алюмосиликатов. В этой связи нужно отметить, что в результате экспериментов Ж. Педро (1971) и его сотрудников уже удалось получить бемит непосредственно из каолинита и других алюмосиликатов в условиях, близких к природным.



Фиг. 10. ИК-спектры искусственных смесей бемита и анатаза

3а - бемита 95, анатаза 5%; 3б - бемита 90, анатаза 10%; 3в - бемита 85, анатаза 15%; 3г - бемита 80, анатаза 20%

Фиг. 11. ИК-спектры гиббсита (6-8) и искусственного бемита (9)

Очевидно, также, что под влиянием динамических напряжений, гидротерм и других факторов, способных изменить термодинамическую обстановку, путем обезвоживания гиббсита происходило и формирование вторичного бемита. Поскольку в гиббсите основная форма титана собственноминеральная, то естественно, что в процессе обезвоживания она унаследуется и вторичным бемитом. В связи с этим на ИК-спектрах последнего полосы поглощения в области 535 и 575  $\text{см}^{-1}$ , присущие колебаниям  $\text{TiO}_6$ -октаэдров, должны отсутствовать. Не имея возможности подтвердить логичность такого вывода на природном объекте, мы обратились к эксперименту. С этой целью нами осуществлен синтез искусственного бемита путем обработки природного титаносодержащего гиббсита (см. табл. 10, обр. 3) в условиях автоклава в водной слабощелочной среде ( $\text{pH} \approx 8$ ) при температуре 160°C в течение 24 часов. Принадлежность полученного продукта к бемиту, помимо инфракрасной спектроскопии, подтверждена термическим и рентгеновским анализами. Как и следовало ожидать, на ИК-спектре вторичного бемита полосы 535 и 575  $\text{см}^{-1}$ , характерные для первичных титаносодержащих бемитов, не обнаружены (фиг. 11, обр. 9).

Таким образом, изоморфная форма титана в бемите - свидетельство его первичной природы, т.е. формирования непосредственно при разрушении исходных алюмосиликатов. Вторичный бемит в своей структуре не содержит титана.

Кроме бемита и гиббсита, титан постоянно устанавливается и в каолините. Относительно формы нахождения его в этом минерале сведения также разноречивы. Одни исследователи (Stoch, 1961; Dolgater a.o., 1970) связывают  $\text{TiO}_2$  с тонкодисперсными собственными минералами, другие (Мигдисов, 1963; Цибульчик, 1972; Weiss, Range, 1966) полагают, что титан входит в состав каолинита, замещая алюминий. Необходимо отметить, что, помимо чисто минералогического интереса, этот вопрос имеет принципиальное значение в связи с требованиями, предъявляемыми к каолинитам (по содержанию  $\text{TiO}_2$ ) как керамическому сырью. С целью определения форм титана в каолините химически проанализированы 10 проб каолиновых глин и их фракции  $< 0,001$  мм. Выяснилось, что во фракциях содержание  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  всегда выше, чем в исходных пробах. Статистическая обработка анализов фракций каолинита показала значимый положительный коэффициент корреляции между  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  равен + 0,87, что свидетельствует, по-видимому, о преимущественно изоморфной форме титана в каолините. Избыточный положительный заряд компенсируется, вероятно, замещением групп  $\text{OH}^-$  на  $\text{O}^{2-}$ .

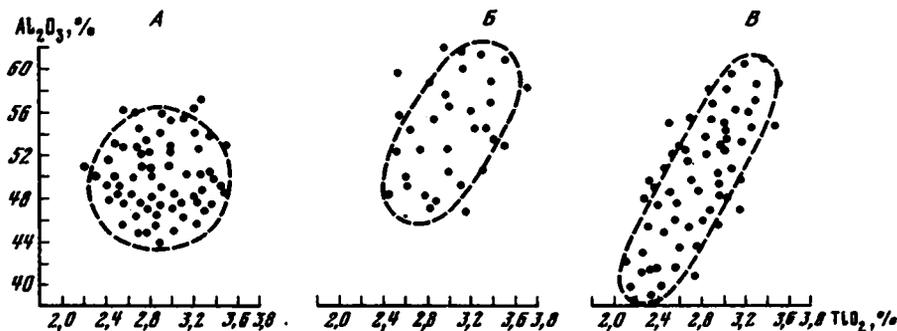
Следовательно, в гиббситовых бокситах основная форма титана собственно-минеральная, а в бемитовых – изоморфная. Не исключено, что изоморфная примесь титана в бемите – одна из причин неполной “вскрываемости” бемитовых бокситов Южного Тимана и КМА, которая установлена С.И. Бенеславским (1972).

### О титановом модуле в бокситах

В последнее время предметом оживленной дискуссии является вопрос о роли титанового модуля ( $TiO_2:Al_2O_3$ ) в решении вопросов генезиса бокситов (Виноградов, 1957; Бушинский, 1963; Григорьев, 1963; Лисицына, Пастухова, 1963а; Страхов, 1963; Кривцов, 1968). Титан, как известно, среди элементов-гидролизатов обладает наиболее низкой величиной рН осаждения ( $\approx 3$ ) и соответственно минимальной растворимостью в воде, тогда как алюминий начинает осаждаться при рН = 4,5. Большая разница в миграционной способности этих элементов должна привести к их разделению в случае преобладания процессов химического переноса, что и характерно для инфильтрационных образований каолинита и гиббсита. Поэтому совместное нахождение в бокситах титана и алюминия – элементов, заметно различающихся геохимическими свойствами, – свидетельствует, по мнению большинства исследователей, о водномеханическом способе их переноса и связи с латеритными корами выветривания. От них осадочные бокситы наследуют те же соотношения между  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ .

Согласно Н.М. Страхову (1963), осадочные бокситы наследуют упорядоченный модуль в том случае, если в элювии доминировал титан, изоморфно связанный с минералами глин и свободного глинозема. Если же в коре выветривания преобладали собственные минералы титана, то последние после переноса, как правило, распределялись в осадке неравномерно, что делало отношение  $TiO_2:Al_2O_3$  в разных точках бокситового пласта резко варьирующим, а значит, и модуль пестрым.

Для определения характера зависимости между  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в бокситах Южного Тимана нами построены графики по трем месторождениям различного минерального состава (фиг. 12). Эти графики свидетельствуют о том, что на Тимане отмечается два типа соотношения  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  – пестрого и упорядоченного. Пестрый характерен для гиббситовых бокситов Верхне-Ухтинского месторождения, упорядоченный – для бемитовых бокситов Северного месторождения. В гиббсит-бемитовых бокситах Ваповского месторождения титановый модуль имеет промежуточный характер. При переходе от гиббситовых бокситов к смешанным гиббсит-бемитовым и далее к бемитовым коэффициент корреляции между  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  увеличивается от близкого к 0 ( $R = -0,04$ ) до значимого положительного ( $R = +0,65$ ). Из сказанного видно, что характер титанового модуля зависит от минерального состава бокситов.



Фиг. 12. Соотношения  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в бокситах месторождений Южного Тимана

А – в гиббситовых Верхне-Ухтинского; Б – в бемит-гиббситовых Ваповского; В – в бемитовых Северного

По представлениям большинства геологов, накопление  $TiO_2$  в южнотиманских бокситах первоначально происходило в коре выветривания. Судя по первичному составу осадочных бокситов, эта кора в минералогическом отношении не была однотипной: в Тимшерском районе (Северное месторождение) она была преимущественно гематит-каолинит-бемитовой, а в Кедвинском – гематит-каолинит-бемит-гипсситовой (Ваповское месторождение) и гематит-каолинит-гипсситовой (Верхне-Ухтинское месторождение).

При формировании гипсситоносных и бемитоносных кор выветривания титан, вероятно, вел себя по-разному. При образовании гипссита титан, изоморфно входящий в алюмосиликаты, в том числе и каолинит, в силу ограниченной изоморфной емкости гипссита в основном кристаллизовался в виде рутила и анатаза. В этом случае связь титана и алюминия в верхней бокситовой зоне коры выветривания была преимущественно парагенетической. При образовании бемита титан главным образом захватывался этим минералом в момент его кристаллизации. Соответственно кристаллохимическая связь титана и алюминия в бокситовой зоне коры наследовалась от исходных алюмосиликатных минералов.

Отсюда следует, что при размыве бемитоносной коры выветривания, где титановых минералов было очень мало, титановый модуль бокситов оставался упорядоченным. Отклонения от упорядоченного модуля могли возникать лишь в случае высоких содержаний самостоятельных титановых минералов в материнских для бокситов породах. При размыве гипсситоносной коры выветривания где преобладала собственная минеральная форма титана, титановые минералы распределялись в осадке неравномерно, а титановый модуль претерпевал существенные изменения. Таким образом, в первоначально гипсситовых осадочных бокситах упорядоченный титановый модуль – явление скорее случайное, чем закономерное. Отсюда, очевидно, и несостоятельность взглядов на южнотиманские бокситы как на химические осадки.

### *Выводы*

1. Титан в бемите и каолините находится преимущественно в виде изоморфной примеси, а в гипсситовой фракции – в собственной минеральной форме.
2. Изоморфная форма титана в бемите – свидетельство его первичной природы, т.е. формирования непосредственно при разрушении алюмосиликатов. Вторичный бемит не содержит изоморфного титана.
3. Изоморфизм алюминия и титана в бемите – одна из главных причин постоянства соотношений этих элементов в бемитовых бокситах. Упорядоченный титановый модуль в первоначально гипсситовых бокситах – явление случайное. Следовательно, определенный характер соотношений титана и алюминия – важный критерий в решении вопроса о первичном составе бокситов.
4. Бокситы независимо от характера титанового модуля представляют водно-механически переотложенные продукты латеритной коры выветривания.

## **МАЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**

### **Методы определения**

Количественные спектральные анализы малых элементов выполнены методом просыпки. Эталоны готовились из окислов определяемых элементов на основе, приближающейся к составу глинистых пород и бокситов. Для стабилизации условий возбуждения тщательно истертые анализируемые пробы и эталоны смешивались в соотношении 1:1 с буферной смесью, состоящей из 50%-ной  $NaCl$  и 50%-ного угольного порошка, а затем сжигались на аппарате УСА-5 в дуге переменного тока силой 20а, напряжением 220в в течение 30 сек. Фотографирование спектров велось одновременно на двух спектрографах – ИСП-30 и

СТЭ-1. Анализ выполнялся по методу трех этапов. Для построения градуировочных графиков в координатах использовались искусственные стандарты с известными содержаниями элементов. Ошибка воспроизводимости, вычисленная по 20 двукратным определениям, составила для циркония, хрома и бериллия 30%, ванадия - 25, никеля - 16, галлия - 15, скандия - 11%.

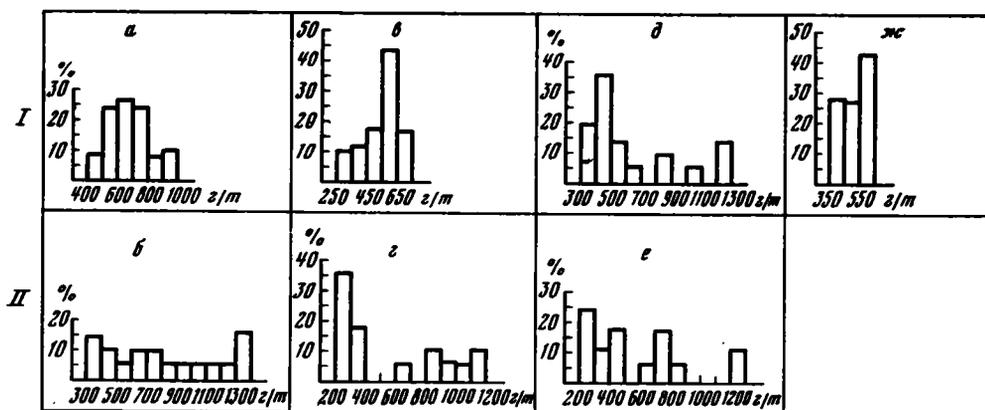
### Цирконий

Средние содержания циркония в бокситах различных месторождений мира колеблются от 300 до 2070 г/т, наиболее высокое как раз в бокситах Южного Тимана (2070 г/т, среднее по девяти пробам; Теняков, 1970). Наши исследования дали менее высокие цифры. Изучение геохимии циркония в бокситах представляет интерес в связи с возможностью попутного его извлечения (Каганович, Потемкин, 1965), а также для выяснения источников сноса бокситового материала.

На Южном Тимане наименьшие средние содержания циркония (350-480 г/т) свойственны каолинистым глинам (см. табл. 1); выше в бокситистых глинах (520-620 г/т) - максимальны в бокситах (680 и 820 г/т). Последние несколько превышают кларк циркония в бокситах мира (600 г/т), по Бушинскому (1975), и согласуются со средним содержанием циркония 680 г/т в бокситах платформенных областей (Теняков, 1970).

По характеру распределения циркония бокситы и бокситоносные отложения подразделяются на две группы (фиг. 13). К первой относятся бемитовые бокситы, нижние бокситистые и каолинистые глины Северного месторождения. Они характеризуются относительно узкими интервалами содержаний циркония и простой симметричной или близкой к ней формой кривых распределения с одним четко выраженным максимумом, к другой принадлежат все типы пород бокситоносной пачки Верхне-Ухтинского месторождения и верхние бокситистые глины Северного месторождения. Широкий диапазон изменения содержаний циркония в отложениях этой группы (как правило, несколько максимумов на гистограммах) свидетельствуют о неравномерном распределении элемента. Наиболее высокие концентрации циркония - 760 г/т установлены в серых аргиллитовидных бокситах (см. табл. 2). Каменистые, сухаристые и глинистые бокситы содержат циркония соответственно 650, 610 и 620 г/т - вследствие повышенного содержания в них железа.

Величины отношения  $Zr$  (г/т):  $Al_2O_3$  (%) довольно постоянны даже в литологических разновидностях бокситов (см. табл. 3). Величина отношения  $Zr$  (г/т):  $Fe_2O_3$  (%) изменяется в широких пределах вслед за изменением содер-



Фиг. 13. Гистограммы распределения частот содержаний циркония в бокситах и бокситоносных отложениях Южного Тимана

I - Северное месторождение; II - Верхне-Ухтинское месторождение; Объяснения буквенных обозначений см. на фиг. 8

жания железа. Однако средние значения этого отношения в каменистых, сухаристых и глинистых бокситах близки и составляют соответственно 40,2, 33,4 и 41,8 соответственно. В бокситах аргиллитовидного типа величина отношения  $Zr$  (г/т):  $Fe_2O_3$  (%) значительно выше (210,9), что объясняется выносом железа при их формировании и относительным накоплением циркония, алюминия и титана.

### *Цирконий в бобовинах и цементе бокситов и глин*

В железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов содержание циркония выше, чем в цементе (см. табл. 4). Исключение составляют обр. 4 и 5 глинистых бокситов, в которых содержание циркония в бобовинах и цементе одинаково. Среднее содержание циркония в бобовинах бокситов 830 г/т, а в цементе — 610 г/т. В глинах циркония, наоборот, больше в цементирующей массе (560 г/т), нежели в железистых бобовинах (480 г/т). При этом бобовины по сравнению с цементирующим веществом обеднены также алюминием.

Величины отношения  $Zr$  (г/т):  $Al_2O_3$  (%) исключительно постоянны в бобовинах бокситов, где они изменяются от 14,1 до 15,4 (см. табл. 5). В цементе диапазон колебаний этих отношений заметно шире (10,2 — 16,2), видимо, за счет неравномерного распределения терригенного циркония. Средние значения цирконий-алюминиевого отношения в бобовинах — 14,8; в цементе — 13,5, т.е. цирконий концентрируется в бобовинах активнее алюминия.

Величины отношения  $Zr$  (г/т):  $Fe_2O_3$  (%) варьируют в широких пределах как в бобовинах, так и в цементе, но тоже вслед за изменениями содержания железа. В бобовинах эти величины изменяются от 25,9 до 449; в цементе — от 28,1 до 178,5. Средняя величина этого отношения в бобовинах (142,2) в 2 раза больше, чем в цементе (71,0), значит, цирконий накапливался в бобовинах интенсивнее железа. Таким образом, цирконий концентрируется только в глиноземистых и железисто-глиноземистых бобовинах бокситов, что указывает на его большую подвижность, чем алюминия и железа. Этот вывод не относится к цирконию, заключенному в минерале цирконе.

### *Цирконий в минералах*

Содержания циркония в гематите и гётите изменяются от 680 до 1200 г/т и составляют в среднем 900 г/т (см. табл. 6), в гиббсите — 610–1000 г/т, в среднем — 800 г/т, в бемите — 740 г/т. Каолинит содержит циркония 240–440 г/т, в среднем — 380 г/т. В пирите концентрируется около 310 г/т элемента. Интересно, что содержание циркония в пиритах магматических, скарных и гидротермальных месторождений находится на границе чувствительности спектрального анализа (Прохоров, 1970). По-видимому, уровень концентрации циркония в пирите определяется условиями его образования. Минимальные содержания циркония установлены в сидерите (210 г/т).

Подсчет баланса циркония в бокситах Южного Тимана показал (табл. 11), что на долю породообразующих минералов приходится около 80% содержащегося в бокситах циркония. Причем около 70% элемента связано с глиноземсодержащими минералами — бемитом, гиббситом и каолинитом. Остальное его количество (около 20%) связано с цирконом.

### *Формы циркония в бокситах*

Сведений о формах нахождения циркония в бокситах очень мало. Большинство исследователей (Герентьева, 1959; Лавренчук, 1972; Adams, Richardson, 1960; Wolfenden, 1965) считают, что основное количество циркония принадлежит терригенному циркону. Однако минерал циркон встречается в бокситах редко, а форма главной массы цирконий оставалась неизвестной.

Таблица 11

Распределение циркония по минералам в бокситах  
Южного Тимана

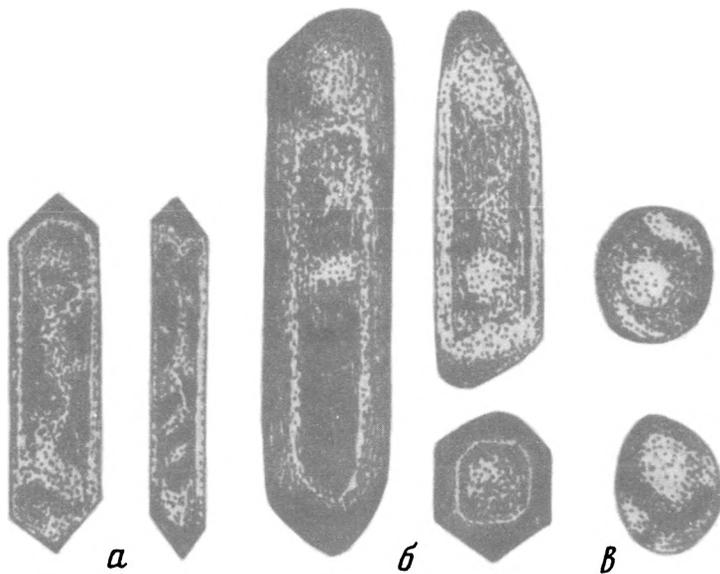
Минерал	Минерал в боксите, в %	В мине- рале, в г/т	Приходя- щийся на минерал, в г/т	В мине- рале, к % от исход- ного в боксите
<i>Бемитовые бокситы Северного месторождения</i>				
Бемит	49	740	363	53
Каолинит	31	370	115	17
Гематит + гётит	8	800	64	9
Кальцит	7	Не обн.	-	-
Пирит	4	310	12	2
Сидерит	1	210	2	-
Сумма	100	-	556	81
<i>Гиббситовые бокситы Верхне-Ухтинского месторождения</i>				
Гиббсит	55	800	440	54
Каолинит	39	380	148	18
Гематит + гётит	6	900	54	6
Сумма	100	-	642	78
Примечание: Содержание циркония в бемитовом боксите - 680 г/т, в гиббситовом боксите - 820 г/т (см. табл. 1).				

Содержание циркона в тяжелых неэлектромагнитных фракциях колеблется в разных залежах от 5 до 50%. По окатанности, облику, габитусу, цвету циркон весьма разнообразен. Зерна его мелкие, размер по длинной оси - 0,05-0,25 мм. По степени сохранности зерна разделяются на три группы: идиоморфные, угловато-округлые, округлые.

Идиоморфные кристаллы циркона удлиненно-столбчатые, игольчатые, габитус их дитетрагонально-призматический, удлинение 10:1 (фиг. 14, а). Наиболее распространены простые формы {110}, {100}, {111}. Кристаллы бесцветные, водянопрозрачные, блеск стеклянный, поверхности граней зеркально-гладкие. Содержание идиоморфных зерен составляет около 15% от общего количества циркона.

Угловато-округлые кристаллы циркона, обычно, короткостолбчатые или изометричные, по габитусу дипирамидальные, призматические, удлиненно-призматические, образованные различными комбинациями простых форм {110}, {100}, {111}, {311} (фиг. 14, б). Встречаются уплощенные кристаллы. Цвет цирконов розовый, различной интенсивности; малаконизированные зерна молочно-белые, бежевые, коричневые. В проходящем свете многие кристаллы зональные, слабо трещиноватые. Поверхности граней мелкоямчатые, шероховатые с выбоинами, иногда зеркально-гладкие. Эти цирконы наиболее распространены среди разновидностей цирконов в бокситах Южного Тимана.

Округлые зерна характеризуются отсутствием граней. Цвет их варьирует от бесцветных до розовых, темно-розовых и сиреневых; в проходящем свете зерна мутные, трещиноватые. Поверхность зерен в одних случаях шероховатая, в других - зеркально-гладкая.



Фиг. 14. Формы кристаллов циркона в бокситах Южного Тимана  
*a* — идиоморфные, *б* — угловато-округлые, *в* — округлые

Известно, что цирконы различных изверженных и метаморфических пород часто различаются по цвету, форме кристаллов, содержанию элементов-примесей и другим признакам. Это позволяет использовать их типоморфные особенности для выяснения источника питания осадочных толщ, в данном случае источника глинозема при формировании южнотиманских бокситов. В качестве возможных источников глинозема рассматриваются коры выветривания преимущественно трех групп пород: рифейских метаморфических сланцев, основных эффузивов франского яруса и верхнедевонских глинисто-карбонатных пород. Сравнительная типоморфные особенности цирконов и некоторых других аксессуарных минералов в бокситах и породах — возможных источниках глинозема, мы пришли к выводу о том, что бокситы Южного Тимана образовались преимущественно за счет размыва продуктов выветривания глинисто-карбонатных пород верхнего девона. В свою очередь терригенная часть этих пород формировалась за счет метаморфических сланцев и основных эффузивов, широко развитых в ухтинском районе (Закруткин, Швецова, 1974).

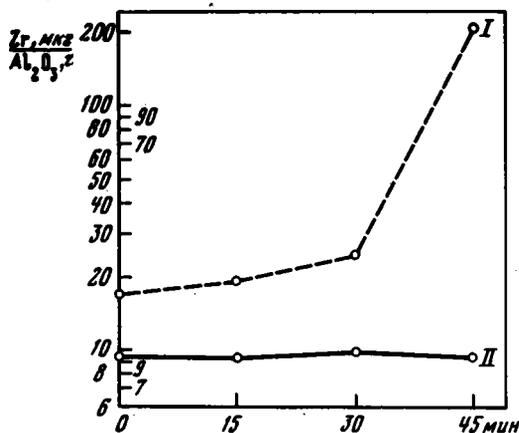
Как отмечалось ранее, на долю циркона приходится около 20% исходного содержания циркония, т.е. основное количество этого элемента в бокситах Южного Тимана связано с породообразующими минералами. По мнению ряда авторов (Дегенхардт, 1959; Терентьева, 1959; Бенеславский, 1963; Fredrickson, 1948), цирконий в бокситах может изоморфно входить в минералы окиси и гидроокиси железа, замещать алюминий в разных алюминийсодержащих минералах, присутствовать в виде собственной гидроокиси и адсорбированных ионов.

Для выяснения доминирующих форм циркония нами проведено сравнительное изучение красных железняковых бокситов и глин и их черастворимых остатков (навески по 10 г) после обработки 10%-ной HCl. Методика обработки описана Е.С. Гуткиным (1968).

В каменистых и сухаристых бемитовых бокситах Северного месторождения растворимый в кислоте цирконий отсутствует (см. табл. 8). В глинистых бокситах и глинах 15–43% циркония от общего его содержания переходит вместе с железом в солянокислый раствор. Причем количество растворенного циркония связано обратной зависимостью с кремневым модулем нерастворимого остатка, т.е. количеством бемита, и не зависит от содержания  $Fe_2O_3$  в исходном материале. Указанная зависимость, особенно характерная для бобовин, в

цементе несколько нарушается, видимо, благодаря неравномерному распределению терригенных зерен циркония. Весь цирконий, перешедший в раствор, скорее всего находился в виде ионов, адсорбированных на поверхности глинистых минералов, либо в виде собственной гидроокиси.

При обесцвечивании гиббситовых бокситов Верхне-Ухтинского месторождения в раствор извлекалось не более 5% исходного содержания циркония (см. табл. 9). В бокситистых глинах доля растворимого циркония составляет 9–14%, т.е. в гиббситовых бокситах наблюдается обратная зависимость между количеством перешедшего в раствор циркония и кремневым модулем нерастворимого остатка. Таким образом, удаление основного количества гидроокислов железа из бокситов заметно не влияет на распределение циркония. Следовательно, цирконий в бокситах Южного Тимана в основном связан с алюминием, который входит в состав гиббсита, бемита и каолинита.



Фиг. 15. Соотношения циркония и глинозема в исходных пробах гиббсита (I), бемита (II) и их твердых остатках после обработки кислотами

Для того, чтобы выяснить, замещается ли алюминий цирконием в гиббсите или бемите, или его присутствие связано с какими-либо другими процессами, две пробы гиббсита и бемита подверглись последовательной обработке кислотами в течение 15, 30 и 45 мин. при кипячении. Гиббсит сравнительно легко растворялся в 25%-ной HCl, а бемит в 60%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Закруткин и др., 1973). Ставя опыты, мы исходили из следующего положения. Если цирконий изоморфно входит в состав гиббсита и бемита, то при их растворении он должен относительно равномерно переходить в раствор, как и алюминий, а содержания циркония в твердых остатках будут находиться в таких же отношениях с алюминием, что и в исходных минералах. Оставшаяся нерастворенной часть бемита или гиббсита не должна обогащаться цирконием.

Как видно из табл. 12 и фиг. 15, при кислотной обработке бемита и гиббсита цирконий вел себя неодинаково по отношению к глинозему. При растворении гиббсита он извлекался в раствор менее интенсивно, чем алюминий, поэтому величина отношения Zr (мкг) : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (г) в твердых остатках в сравнении с исходной пробой последовательно возрастала. Это указывает на то, что цирконий в гиббсите находится в виде соединений, труднее растворимых в соляной кислоте, чем гиббсит. Вместе с тем, после 45-минутной обработки гиббсита в раствор все же перешло около половины исходного содержания циркония. Поскольку циркон в соляной кислоте в таких количествах нерастворим, можно предположить, что цирконий в гиббситовой фракции присутствует в виде собственной гидроокиси. Однако истинная гидроокись циркония нестабильна, со временем стареет, что выражается в потере воды и уменьшении растворимости в кислотах (Химия редких и рассеянных элементов, 1965). Схематично это выглядит так (Елинсон, Петров, 1965):

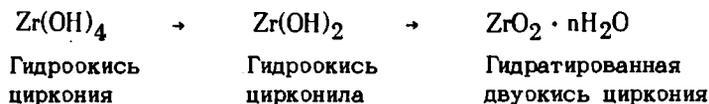


Таблица 12

Результаты последовательного растворения цирконийсодержащих фракций гиббсита и бемита в кислотах

Обр., №	Время обработки, в мин.	Содержание в пробе				$\frac{Zr, \text{ мкг}}{Al_2O_3, \text{ г}}$
		Zr		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		мкг	% от исходного содержания	г	% от исходного содержания	
<i>Гиббситовая фракция; 25%-ная HCl</i>						
1 (исходная)	0	1000	100	5,88	100	171
1а	15	910	91	4,75	81	192
1б	30	720	72	2,99	51	241
1в	45	450	45	0,22	4	200
<i>Бемитовая фракция; 60%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>						
2 (исходная)	0	680	100	7,17	100	95
2а	15	510	75	5,45	76	94
2б	30	440	65	4,47	62	99
2в	45	260	38	2,83	39	92

Поэтому правильнее, вероятно, говорить о примеси в гиббсите гидратированной двуокиси циркония. Присутствие ее в бокситах отмечалось С.И. Бенеславским (1963), согласно которому она представлена глобулярной формой, что позволило ему определить ее как циркон-фавас.

При обработке бемитовой фракции серной кислотой в раствор перешли пропорциональные количества циркона и глинозема, в связи с чем величина цирконий-алюминиевого отношения в твердых остатках в сравнении с исходной пробой фактически не изменилась (табл. 12, фиг. 15). При длительной (1 час) обработке той же пробы концентрированной HCl цирконий, как и алюминий, перевести в раствор в заметных количествах не удалось. В бемите цирконий находится, вероятно, преимущественно в качестве изоморфной примеси.

Ведущая роль в реализации двух форм вхождения элементов в состав минералов принадлежит кристаллохимическим факторам (Поваренных, 1972). Цирконий имеет значительно больший радиус, чем Al<sup>3+</sup>, а катионы с большим ионным радиусом предпочтительно накапливаются в структурах с более высоким координационным числом (Семенов, 1957). Рассчитанное нами эффективное координационное число алюминия в структуре бемита равно 5,75, в структуре гиббсита — 5,20. Этим, вероятно, и объясняется накопление циркония в решетке бемита. Таким образом, с кристаллохимических позиций изоморфная емкость алюминия в структурах бемита и гиббсита существенно различна.

С целью определения форм циркония в каолините проанализировано 10 проб каолинитовых глин и их фракций 0,001 мм. Среднее содержание в исходных пробах — 600 г/т, а во фракциях — 550 г/т. Показательно, что для фракций устанавливаются постоянные отношения между Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и Zr, что может свидетельствовать об их вхождении в структуру каолинита. Причем для пары Zr — TiO<sub>2</sub> коэффициент корреляции выше, чем для пары Zr — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (соответственно +0,85 и +0,74). Ионный радиус Zr<sup>4+</sup> (0,79 Å) существенно ближе к ионному радиусу Ti<sup>4+</sup> (0,68 Å), нежели Al<sup>3+</sup> (0,57 Å). Ближе и химические свойства циркония и титана. Поэтому не исключено, что титан, попадая в решетку каолинита, способствует вхождению в нее и циркония, наиболее близко-

Таблица 13

Ориентировочные содержания различных форм титана и малых элементов в бемитовых бокситах, % от общего

Форма элемента	Ti	Zr	Ga	Sc	Cr	V	Be	Ni
Изоморфная в бемите	60	53	66	67	64	39	-	23
Изоморфная в каолините	23	17	21	20	27	15	50	38
Изоморфная в гематите и гётите	-	-	13	11	6	-	-	18
Изоморфная в пирите	-	-	-	-	2	8	-	7
Изоморфная в сидерите	-	-	-	2	1	1	-	1
Аутигенный анатаз и изоморфная примесь в нем	4	-	-	-	-	-	-	-
Неизоморфная (собственные соединения и адсорбированные ионы)	-	11	-	-	-	37	50	13
Терригенные рутил, анатаз, лейкоксен, циркон	13	19	-	-	-	-	-	-

Таблица 14

Ориентировочные содержания различных форм титана и малых элементов в гиббситовых бокситах, % от общего

Форма элемента	Ti	Zr	Ga	Sc	Cr	V	Be	Ni
Изоморфная в гибbsite	2	-	-	-	24	8	-	-
Изоморфная в каолините	28	18	22	26	34	27	80	47
Изоморфная в гематите и гётите	-	-	10	7	5	-	-	9
Аутигенный анатаз и изоморфная примесь в нем	61	-	20	40	11	4	-	11
Неизоморфная (собственные соединения и адсорбированные ионы)	-	60	48	27	26	61	20	22
Терригенные рутил, анатаз, лейкоксен, циркон	9	22	-	-	-	-	-	-

го к нему по геохимическим свойствам. Титан установлен и в бемите в качестве изоморфной примеси. Вероятно, и в решетке бемита цирконий замещает титан. Цирконий может замещать и алюминий в разных алюминийсодержащих минералах (Дегенхардт, 1959; Frederickson, 1948).

Таким образом, цирконий в бокситах Южного Тимана установлен в виде собственного минерала—циркона, гидратированной двуокиси  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (предположительно), изоморфной примеси в бемите и каолините.

Последние две формы количественно преобладают (табл. 13, 14, см. табл. 12). Характерно, что соотношение изоморфной и собственной минеральной форм циркония в бокситах различного минералогического типа неодинаково. Если в гиббситовых бокситах около 80% циркония присутствует в виде собственных соединений, то в бемитовых основная его форма – изоморфная. Вследствие этого в бемитовых бокситах циркониевый модуль  $Zr$  (г/т):  $Al_2O_3$  (%) упорядоченный, а гиббситовых – пестрый (Закруткин, Швецова, 1974).

### Выводы

1. По содержанию циркония бокситы Южного Тимана близки бокситам других месторождений и прежде всего платформенным.
2. Содержания циркония (г/т) в различных литологических типах бокситов уменьшаются в следующем порядке: аргиллитовидные (760) – каменные (650) – глинистые (620) – сухаристые (610).
3. Цирконий накапливается в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов активнее алюминия, железа и титана.
4. Основные носители циркония в бокситах – глиноземсодержащие минералы бемит, гиббсит, каолинит. На долю акцессорного циркона приходится около 20% содержащегося в бокситах циркония.
5. В бемитовых бокситах основная форма циркония изоморфная (бемит, каолинит), в гиббситовых – собственно минеральная (гидратированная двуокись). Неодинаковое соотношение изоморфной и собственной минеральной форм циркония в бокситах бемитового и гиббситового типов обусловлено различной изоморфной емкостью алюминия в структуре минералов его гидроокиси.

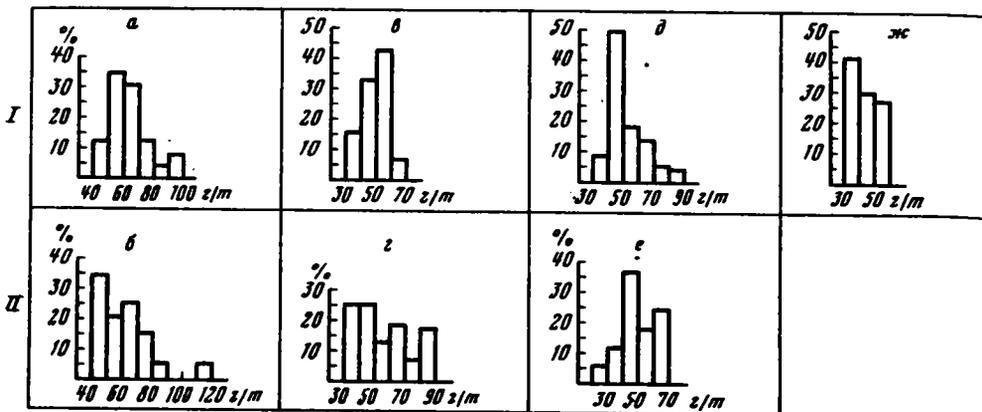
### Галлий

Галлий – неизменный спутник бокситов, типичный представитель рассеянных элементов, хотя среднее содержание его в земной коре (19 г/т) выше, чем у Mo, W, Sb, Hg. В зоне гипергенеза он относится к числу малоподвижных мигрантов. Около 90% галлия переносится поверхностными водами в решетках химически стойких минералов с мицеллами глинистых частиц, гумуса, гидроокислов железа, марганца и алюминия (Борисенко, 1971). Низкая миграционная способность галлия в зоне гипергенеза способствует его накоплению в бокситах, которые и служат основным сырьем для его получения.

В бокситах и бокситносных отложениях Южного Тимана наименьшие содержания галлия (40 и 46 г/т) установлены в каолинитовых глинах (см. табл. 1), в бокситистых глинах концентрация его несколько выше (51–56 г/т). Максимально обогащены галлием бокситы (60–64 г/т). Содержания галлия в бокситах Южного Тимана несколько выше его кларка для бокситов (50 г/т, по Бушинскому, 1971, 1975) и согласуются со средним содержанием галлия (63 г/т) в осадочных бокситах платформенных областей, по Тенякову (1970).

Рассматривая гистограммы частот распределения содержаний галлия в породах бокситоносной пачки (фиг. 16), можно отметить, что для большей части пород они обладают четко выраженной асимметричным строением. Их положительная асимметрия в бокситах и каолинитовых глинах свидетельствует об устойчивости низких содержаний элемента. Для бокситистых глин Верхне-Ухтинского месторождения характерно отсутствие резко выраженной асимметрии и наличие 2–3 максимумов. В нижних бокситистых глинах Северного месторождения распределение галлия близко к нормальному.

Среди бокситов наиболее богаты галлием каменные и аргиллитовидные разновидности (68 и 67 г/т); в сухаристых и глинистых (соответственно 59 и 54 г/т) бокситах (см. табл. 2) его содержания ниже. Во всех литологических разновидностях бокситов величины отношения  $Ga:Al_2O_3$  изменяются в ин-



Фиг. 16. Гистограммы распределения частот содержаний галлия в бокситах и бокситоносных отложениях Южного Тимана

I – Северное месторождение; II – Верхне-Ухтинское. Объяснения буквенных обозначений см. на фиг. 8

тервале 1,0–1,8 (см. табл. 3). Величины отношения  $Ga:Fe_2O_3$  варьируют в широких пределах (2,1–41,0), достигая максимальных значений в аргиллитовидных бокситах, что вызвано миграцией и выносом железа при их формировании и “пассивным” накоплением галлия.

#### Галлий в бобовинах и цементе

В бобовинах бокситов содержания галлия варьируют от 70 до 130 г/т, в среднем составляя 110 г/т, в цементе – от 50 до 74 г/т, в среднем – 61 г/т (см. табл. 4). В бобовинах глин концентрация галлия изменяется в пределах 50–100 г/т (в среднем – 73 г/т); в цементе она заметно ниже (47 г/т). Как видно, галлий активно концентрируется как в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов, так и в глиноземисто-железистых бобовинах глин.

Соотношения галлия с  $Al_2O_3$  довольно постоянны в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов и цементе бокситов и глин (см. табл. 5), а в бобовинах глин изменяются в широких пределах (1,6–4,4), заметно возрастают в образцах с максимальным содержанием  $Fe_2O_3$ . Средняя величина  $Ga$  (г/т):  $Al_2O_3$  (%) в бобовинах бокситов равна 1,9, в цементе – 1,4, а в бобовинах глин составляет 2,6, в цементе – 1,5.

Соотношения галлия с  $Fe_2O_3$  изменяются в широких пределах как в бобовинах, так и в цементе. В бобовинах бокситов средняя величина отношения  $Ga:Fe_2O_3$  равна 18,8, а в цементе – 5,3, т.е. в 4 раза ниже. В бобовинах глин эта величина составляет 2,7, а в цементе – 4,1.

Таким образом, в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов галлий концентрируется заметно активнее алюминия и в особенности железа, а в глиноземисто-железистых бобовинах глин – активнее алюминия, но менее интенсивно, чем железо.

#### Галлий в минералах

Наиболее высокие содержания галлия характерны для гематита с гётитом от 86 до 130 г/т, в среднем – 110 г/т (см. табл. 6). Бемит содержит 84–120 г/т, в среднем – 93 г/т, гиббсит – 68 и 98 г/т, в среднем – 83 г/т. В каолините определено галлия 36–58 г/т, в среднем – 42 г/т, т.е. значи-

Таблица 15

Распределение галлия по минералам в бокситах  
Южного Тимана

Минерал	Минерал в бокси- те, в %	В ми- нерале, в г/т	Прихо- дящий- ся на мине- рал, в г/т	В мине- рале, к % от ис- ходного в бок- сите
<i>Бемитовые бокситы Северного месторождения</i>				
Бемит	49	93	46	66
Каолинит	31	47	15	21
Гематит+гётит	8	110	9	13
Кальцит	7	Не обн.	-	-
Пирит	4	"	-	-
Сидерит	1	"	-	-
Сумма	100		70	100
<i>Гиббситовые бокситы Верхне-Ухтинского месторождения</i>				
Гиббсит	55	83	46	68
Каолинит	39	38	15	22
Гематит+гётит	6	110	7	10
Сумма	100		68	100

Примечание. Содержание галлия в бемитовом боксите - 64 г/т, в гиббситовом боксите - 60 г/т (см. табл. 1).

тельно ниже, чем в минералах гидроокиси железа и алюминия. В пирите, сидерите и кальците галлий не обнаружен.

Проанализированные минералы полностью определяют баланс галлия в бокситах (табл. 15). Общее содержание галлия в минералах бемитовых бокситов Северного месторождения превышает среднее его в бокситах на 8%, а в минералах гиббситовых бокситов Верхне-Ухтинского месторождения - на 12%, т.е. сходимость результатов достаточная для решения вопроса о характере распределения элемента среди рассматриваемых минералов. Как следует из данных табл. 15, галлий концентрируется преимущественно в бемите и гиббсите, на долю которых приходится около 90% его содержания в боксите. Роль гематита с гётитом, несмотря на относительно высокие содержания в них галлия, в распределении элемента незначительна.

#### Формы галлия в бокситах

Вслед за В.М. Гольдшмидтом и К. Петерсом (19386) большинство исследователей полагают, что галлий в бокситах изоморфно связан с алюминием в минералах его гидроокиси: гиббсите, бемите и диаспоре (Бенеславский, 1970; Гуткин, 1970; Борисенок, 1971; Liu vin Chun, 1965). По их мнению, возможна связь галлия и с железом, но слабая. Другие авторы (Лавренчук, 1966, 1977; Яхнин, 1973а,б) указывают на отсутствие кристаллохимической связи галлия с алюминием в гиббсите, корунде и бемите; возможной формой его нахождения в бокситах они считают гидроокись типа  $HGaO_2$  и изоморфную в магнетите и каолините.

Таблица 16

Результаты последовательного растворения галлийсодержащих фракций гиббсита и бемита в кислотах

Обр., №	Время обработки, мин.	Содержание в пробе				Ga, мкг Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , г
		Ga		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		мкг	% от исходного содержания	г	% от исходного содержания	
<i>Гиббситовая фракция; 25%-ная HCl</i>						
1 (исходная)	0	98	100	5,88	100	16,7
1а	15	59	60	4,75	81	12,4
1б	30	28	29	2,99	51	9,4
1в	45	30	31	0,22	4	136,4
<i>Бемитовая фракция; 60%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>						
2 (исходная)	0	94	100	7,17	100	13,1
2а	15	77	82	5,45	76	13,7
2б	30	56	60	4,47	62	12,6
2в	45	39	42	2,83	39	13,8

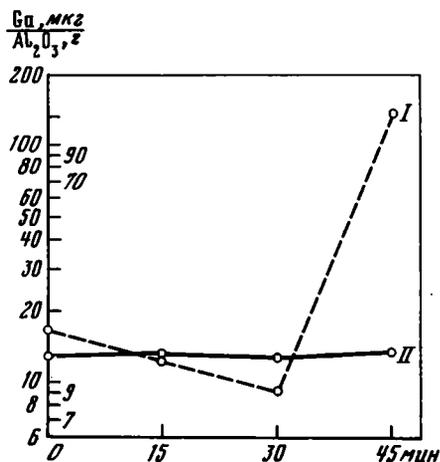
Выяснение форм в бокситах имеет принципиальное значение, так как галлий, содержащийся в железистых минералах, не будет извлекаться в процессе Байера. Для определения характера связи галлия с окислами и гидроокислами железа проведено сравнительное изучение красных ожелезненных бокситов и глин и их нерастворимых в 10%-ной HCl остатков. После обработки бемитовых бокситов и бокситистых глин в солянокислый раствор извлекалось от 4 до 69% исходного содержания галлия (см. табл. 8). При этом из железисто-глиноземистых бобовин бокситов перешло в раствор 12–30%, в среднем – 23% галлия, а из глиноземисто-железистых бобовин глин – 10–69%, в среднем – 47%. В цементе бокситов доля растворимого галлия составляет в среднем 13%, а в цементе глин – 26%, т.е. в 2 раза больше. Поскольку содержание железа в цементе глин и бокситов одинаково, можно предположить, что около 13% исходного содержания галлия в глинах находится в адсорбированной на глинистых минералах форме.

При обработке красных гиббситовых бокситов и бокситистых глин Верхне-Ухтинского месторождения 10%-ной HCl перешло в раствор 16–60% исходного содержания галлия (см. табл. 9). При этом чем больше в бокситах Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тем больше в них галлия, растворимого в HCl. В среднем из бокситов удаляется в солянокислый раствор 37% галлия, а из глин – 24%. Растворимый в соляной кислоте галлий образует в бокситах либо парагенетическую ассоциацию (в форме собственной гидроокиси) с железом и алюминием, либо кристаллохимическую с железом. Исходя из предположения, что близкие по геохимическим свойствам элементы обладают способностью составлять естественный парагенезис минералов, мы вправе допустить, что накопление галлия в бокситах происходило путем соосаждения его гидроокисей с гидроокисями ведущих элементов, в частности железа. Данные экспериментальных исследований (Раженкова, 1967) не противоречат такому допущению.

Чтобы выяснить, находится галлий в минералах окиси и гидроокиси железа в свободном состоянии или связан с их решеткой, нами обработаны два образца галлийсодержащих лимонитов (смесь гематита с гетитом) 50%-ным раст-

вором NaOH при кипячении в течение 30 мин. В этих условиях, как известно, гидроокись галлия должна раствориться, а минералы железа – нет. Оказалось, что по содержанию галлия обработанные образцы лимонита отличаются от исходных на 8 и 10%. Поскольку эти цифры ниже ошибки анализа, можно констатировать, что практически весь галлий остался в нерастворимом остатке, т.е. прочно связан с лимонитом. Галлий, первоначально сорбированный гидроокисью железа, входит в решетку минералов лимонита, по-видимому, в процессе дегидратации своей гидроокиси (Разенкова, 1967). Возможность изоморфного вхождения галлия в решетку окислов железа удовлетворительно объясняется близостью ионных радиусов  $Fe^{3+}$  и  $Ga^{3+}$  (соответственно 0,67 и 0,62 Å), эффективных радиусов в кислородных соединениях (0,93 и 0,86 Å), электроотрицательностей (1,8 и 1,6 Эв) и их поляризационных свойств (Куликова, 1966). Изоморфизму галлия и железа способствует также аналогичная координация этих элементов в окисных соединениях, равная 6.

Фиг. 17. Соотношения галлия и глинозема в гиббсите (I), бемите (II) и их твердых остатках после обработки кислотами



Однако формы нахождения галлия в бокситах Южного Тимана не ограничены его кристаллохимической связью с окисным железом. Как показывают результаты кислотной обработки, 67–96% галлия в бемитовых бокситах и 40–84% в гиббситовых связано с нерастворившимся остатком, где сконцентрированы глиноземсодержащие минералы: бемит, гиббсит и каолинит.

Для определения характера связи галлия с минералами гидроокиси алюминия – бемитом и гиббситом – обратимся к результатам последовательного растворения этих минералов в кислотах (табл. 16, фиг. 17). Результаты показывают, что при растворении гиббсита галлий извлекался в раствор неравномерно. В течение 30-минутной обработки выход галлия в раствор опережал выход алюминия, поэтому величина Ga (мкг): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (г) в твердых остатках в сравнении с исходной пробой последовательно уменьшалась. При более длительном выщелачивании галлий в раствор не извлекался. Таким образом, в гиббсите галлий входит в состав соединений как легче, так и труднее растворимых в соляной кислоте, чем гиббсит. К легко растворимым соединениям галлия относится его гидроокись (Борисенок, 1971). Вместе с тем около 30% содержащегося в гиббсите галлия инертно к воздействию растворителя. В нерастворившемся остатке пробы 1в обнаружено 43,03% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, связанного с гиббситом и бемитом, и 31,5% TiO<sub>2</sub> в форме аутигенного анатаза и 0,032% Ga. О связи галлия с анатазом, первоначально находившемся в тончайших сростках с гиббситом, свидетельствует прямая корреляционная зависимость Ga и TiO<sub>2</sub> в бокситах гиббситового типа (R = +0,44), в то время как с алюминием она отсутствует (R = -0,14; табл. 17). В минералах двуокиси титана, содержащихся в тяжелой фракции бокситов, обнаружены лишь "следы" галлия, поэтому высокая концентрация галлия в тонкодисперсном анатазе подтверждает аутигенную природу последнего.

Таблица 17

Коэффициенты порядковой корреляции между содержаниями малых элементов и породообразующих компонентов

Компонент	Бемитовые бокситы, <i>n</i> (число проб) = 26						
	Zr	Ga	Sc	Cr	V	Be	Ni
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>+0,74</u>	<u>+0,61</u>	<u>+0,44</u>	<u>+0,73</u>	+0,35	+0,04	+0,24
SiO <sub>2</sub>	+0,01	<u>-0,38</u>	+0,03	+0,07	-0,19	+0,22	-0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>	+0,54	<u>+0,71</u>	<u>+0,46</u>	+0,27	+0,31	+0,28	+0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>-0,41</u>	<u>-0,19</u>	<u>-0,35</u>	<u>-0,56</u>	-0,12	+0,07	<u>-0,36</u>
TiO <sub>2</sub>	<u>+0,48</u>	<u>+0,39</u>	<u>+0,36</u>	<u>+0,47</u>	+0,34	-0,08	+0,11

Таблица 17 (окончание)

Компонент	Гиббситовые бокситы, <i>n</i> (число проб) = 22						
	Zr	Ga	Sc	Cr	V	Be	Ni
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,08	<u>-0,14</u>	+0,13	<u>+0,39</u>	<u>-0,57</u>	+0,17	+0,08
SiO <sub>2</sub>	+0,14	-0,33	<u>-0,63</u>	-0,13	+0,01	+0,24	+0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>	+0,11	+0,22	<u>+0,54</u>	+0,12	-0,13	-0,28	+0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+0,05	<u>+0,48</u>	+0,19	-0,44	<u>+0,83</u>	+0,11	-0,07
TiO <sub>2</sub>	+0,04	<u>+0,44</u>	<u>+0,58</u>	-0,25	-0,25	+0,27	+0,24

Примечание. Подчеркнуты значимые коэффициенты корреляции.

При обработке бемитовой фракции серной кислотой в раствор перешли пропорциональные количества галлия и глинозема, в связи с чем величина отношения этих компонентов в твердых остатках в сравнении с исходной пробой практически не изменилась (см. табл. 6, фиг. 17). Длительной обработкой бемитовой фракции концентрированной соляной кислотой ни галлий, ни алюминий в заметных количествах перевести в раствор не удалось. Эти факты говорят в пользу изоморфного вхождения галлия в решетку бемита. Дополнительным подтверждением служит прямая корреляционная зависимость галлия и алюминия в бемитовых бокситах ( $R = + 0,61$ ; табл. 17).

Таким образом, в гиббсите ассоциация галлия и алюминия парагенетическая, а в бемите – кристаллохимическая. В этой связи необходимо заметить, что для бемита экспериментальными исследованиями установлена полная изоморфная смешимость с соответствующим галлиевым гидроксидом, в то время как гидроксид галлия со структурой гиббсита не существует (Вершковская и др., 1960; Семенов, 1963).

Галлий – постоянная смесь и в каолините. Относительно формы нахождения галлия в этом минерале сведения противоречивы. Как полагает большинство исследователей (Борисенок, Сауков, 1960; Лавренчук, 1966), галлий присутствует в структуре каолинита, изоморфно замещая алюминий. Это, однако, находится в противоречии с мнением МакЛофлина (McLaughlin, 1959), который считает, что количество галлия, замещающее алюминий в каолините, незначительно.

Для выяснения форм галлия в каолините четыре образца каолинитового концентрата обработано горячей концентрированной HCl в течение 1 часа. Оказалось, что приблизительно 80% исходного содержания галлия прочно связано с каолинитом и скорее всего присутствует в его решетке. Остальные 25% элемента, перешедшие в раствор, находились, по-видимому, в виде собственной гидроокиси или адсорбированных ионов.

Таким образом, в бемитовых бокситах Южного Тимана галлий присутствует главным образом в качестве изоморфной примеси в бемите, каолините и гематите с гётитом, а в гиббситовых бокситах – в виде соответственной гидроокиси (предположительно), в виде изоморфной примеси в аутигенном анатазе и каолините. Ориентировочные содержания этих форм представлены в табл. 13 и 14. Из данных этих таблиц видно, что в бемитовых бокситах около 60% присутствующего галлия изоморфно связано с бемитом; в гиббситовых доминирует собственная его гидроокись (около 50%).

Если причина различной формы связи галлия с алюминием в минералах его гидроокиси ясна, то кристаллохимическая ассоциация галлия с титаном в аутигенном анатазе гиббситовых бокситов необычна и поэтому требует специального рассмотрения. Из трех бокситообразующих элементов (Al, Fe, Ti) наиболее близки галлию по кристаллохимическим свойствам алюминий и окисное железо. В.Н. Лавренчук и В.И. Серых (1970) показали, что возможность изоморфного замещения  $Ga^{3+} \rightarrow Al^{3+}$  и  $Ga^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$  примерно одинакова. Что касается возможности замещения галлием титана, то оно энергетически невыгодно, поскольку противоречит правилу полярности изоморфизма. В этой связи кристаллохимическая ассоциация галлия с титаном, если и имеет место, то в очень ограниченных пределах (Борисенко, 1971).

В действительности связь галлия с титаном существует. Она установлена в гиббситовых бокситах Южного Тимана и в латеритных бокситах Индии (Chowdhury a. o., 1965). Тенденция к этой связи проявляется в бокситах Чадобецкого месторождения. По мнению С.И. Бенеславского (1970), реализация кристаллохимической связи галлия с титаном в бокситах требует особых условий, но каких конкретно, неясно. Отличительная черта бокситов, где отмечена ассоциация галлия и титана, – прежде всего их гиббситовый состав и малая железистость. В бокситах Южного Тимана, например, среднее содержание  $Fe_2O_3$  равно 5,5%, а в бокситах Индии – и того менее. Для гиббситовых бокситов, кроме того, характерно нарушение или отсутствие связи галлия с алюминием (Лавренчук, 1966, 1977; Бенеславский, 1970), которое, как показано выше, обусловлено ограниченной изоморфной емкостью гиббсита.

Разделение галлия и алюминия первоначально происходит в коре выветривания при разрушении каолинита и появлении свободного глинозема в форме гиббсита (Лисицына, 1968; Лисицына, Глаголева, 1966). При этом галлий концентрируется совместно с железом и титаном. Если предположить, что при разрушении каолинита наряду с кремнеземом удаляется и железо, то ассоциация галлия с титаном в бокситах находит простое объяснение.

Таким образом, вынос железа при формировании гиббситовых бокситов, по-видимому, – одна из главных причин возникновения кристаллохимической связи галлия с титаном в минералах титана. Проигрыш в энергии решетки, имеющий место в результате замещения галлием титана, компенсируется "улавливанием" энергетически более выгодного элемента, необходимого для уравновешивания зарядов. Им является, скорее всего, ниобий; содержание ниобия во фракции, обогащенной аутигенным анатазом, составляет 600 г/т.

Обеление бокситов, как известно (Бушинский, 1971, 1975), начинается на стадии латеритизации и продолжается во время диагенеза и эпигенеза. Интересно, что в качестве примера обеления пород в стадии латеритизации Г.И. Бушинский приводит латеритные бокситы Индии, в которых установлены связи галлия с титаном. По данным Н.А. Лисицкой (1973), в разных типах латеритных кор выветривания выносятся до 30% исходного содержания железа.

Следовательно, можно полагать, что на Южном Тимане, в районе Верхне-Ухтинского месторождения, из верхних горизонтов коры выветривания бокси-

товый материал поступал уже обеленным. Он зафиксирован в основании бокситоносной пачки в виде белых песчаниковых бокситов и бокситистых глин, залегающих с резким контактом на красноцветных элювиально-делювиальных продуктах выветривания глинисто-карбонатных пород фамена.

Обеление бокситовых пород продолжалось и в диагенетическую стадию. Выражением этого процесса являются пятнистые пелитоморфные бокситы, широко представленные в средней части бокситоносной пачки. Совместное с В.В.Беляевым (Закруткин и др., 1973) изучение из одного штуфа пятнистых бокситов красных и белых участков показало, что при обелении бокситов наряду с железом удалялся и кремнезем, в связи с чем кремневый модуль обеленных участков часто значительно выше, чем красных. Иными словами, в диагенетическую стадию наряду с обелением происходило "дозревание" материала, вынесенного из коры выветривания. Таким образом, основная причина кристаллохимической связи галлия и титана в гиббситовых бокситах, по-видимому, - вынос железа, сопровождающий процесс бокситизации, независимо от того, где он протекал, в коре выветривания или в осадке.

### Выводы

1. По содержанию галлия (60-64 г/т) бокситы Южного Тимана аналогичны бокситам других месторождений и прежде всего платформенным.

2. В различных литологических разновидностях бокситов содержания галлия (г/т) уменьшаются от каменистых (68) к аргиллитовидным (67), сухаристым (59) и глинистым (54).

3. Галлий концентрируется как в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов, так и в глиноземисто-железистых бобовинах глин. При этом в бобовинах бокситов он накапливается заметно активнее алюминия, особенно железа, а в бобовинах глин - активнее алюминия, но менее интенсивно, чем железо.

4. Галлий концентрируется преимущественно в бемите и гиббсите, на долю которых приходится около 70% содержащегося в бокситах элемента. Роль гематита с гётитом, несмотря на относительно высокие содержания в них галлия, незначительна.

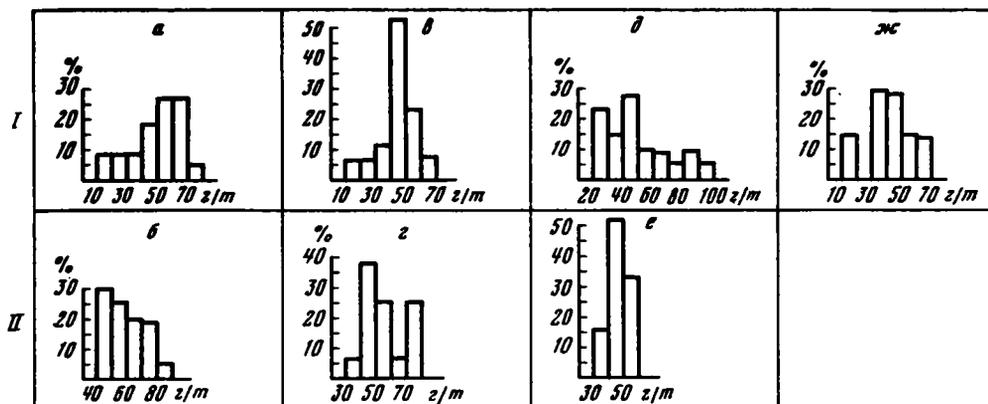
5. В бемитовых бокситах более 80% исходного содержания галлия изоморфно связано с алюминием в бемите и каолините. В гиббситовых бокситах галлий присутствует в решетках каолинита (22%), аутигенного анатаза (20%), гематита и гётита (10%). Остальное количество галлия (48%) связано с собственной гидроокисью, устойчивой в виде  $\text{HGaO}_2$ .

6. Характер взаимоотношений галлия с породообразующими компонентами бокситов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) зависит от минералогической формы гидроокси алюминия и окислительно-восстановительных условий бокситизации.

### Скандий

Для скандия в земной коре характерна резкая дифференциация. Кислые породы содержат скандия 2 г/т, средние - 10 г/т, основные и ультраосновные - по 30 г/т (Борисенко, 1959, 1961). Поэтому высокие концентрации скандия можно ожидать в бокситах, связанных с основными породами. Бокситы разных районов мира содержат скандия от 10 до 600 г/т, обычно от 40 до 90 г/т, т.е. значительные количества (Теняков, 1970). С прогрессом технологии бокситы могут стать важным видом скандиевого сырья (Коган, Названова, 1963).

На Южном Тимане наиболее высокие содержания скандия определены в бокситах (см. табл. 1, фиг. 18), причем гиббситовые бокситы Верхне-Ухтинского месторождения содержат скандия больше (59 г/т), чем бемитовые Северного (50 г/т). Менее высокие концентрации элемента установлены в глинистых породах. Так, в бокситистых глинах Верхне-Ухтинского месторождения сред-



Фиг. 18. Гистограммы распределения частот содержаний скандия в бокситах и бокситоносных отложениях Южного Тимана

I – Северное месторождение; II – Верхне-Ухтинское месторождение. Объяснения буквенных обозначений см. на рис. 8

ние содержания скандия равны 56 и 48 г/т, а Северного – 45 и 46 г/т. В каолиновых глинах Северного месторождения они составляют 42 г/т, а Верхне-Ухтинского – 49 г/т. Таким образом, бокситы и бокситоносные отложения Верхне-Ухтинского месторождения по количеству скандия заметно превосходят те же отложения Северного месторождения. Наиболее обогащены скандием аргиллитовидные и каменистые бокситы (соответственно 57 и 55 г/т), заметно уступают им сухаристые (46 г/т) и глинистые (40 г/т) (см. табл. 2).

Содержания скандия близки к южотиманским, в частности в вагранских на Урале – 50–60 г/т (Гуткин, 1968), чадобецких – 49–53 г/т, боксонских – 54 г/т, обуховских – 52 г/т (Теняков, 1970), и сопоставимы с кларком его для бокситов мира (50 г/т), по Бушинскому (1971, 1975).

### Скандий в бобовинах и цементе

Скандий, подобно галлию, концентрируется как в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов, так и в глиноземисто-железистых бобовинах глин (см. табл. 4). В бобовинах бокситов среднее содержание скандия равно 65 г/т, в цементе несколько ниже – 52 г/т. В бобовинах глин оно составляет 49 г/т, а в цементе – 38 г/т (см. табл. 5). Отношения Sc (г/т): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%) в бобовинах и цементирующем их веществе бокситов равны 1,2. В бобовинах и цементе глин они заметно отличаются (соответственно 1,8 и 1,2). Что касается отношения Sc (г/т): Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%), то в бобовинах бокситов оно существенно выше (11,1), чем в основной массе (6,5), а в бобовинах глин – одинаковы (соответственно 3,2 и 3,1). Таким образом, в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах скандий концентрируется в равной степени с алюминием, а в глиноземисто-железистых в равной степени с железом.

### Скандий в минералах бокситов

Скандий максимально концентрируется в бемите и минералах окиси и гидроксиды железа (см. табл. 6). В первом из них содержания скандия изменяются от 62 до 96 г/т, составляя в среднем 74 г/т, во вторых – от 61 до 84 г/т, в среднем также – 74 г/т. Более низкие концентрации скандия зафиксированы в гибbsite (55–65 г/т, в среднем 60 г/т) и сидерите (64 г/т,

Таблица 18

Распределение скандия по минералам в бокситах  
Южного Тимана

Минерал	Минерал в бокси- те, в %	В ми- нерале, в г/т	Прихо- дящий- ся на мине- рал, в г/т	В мине- рале, к % от ис- ходного в бок- сите
<i>Бемитовые бокситы Северного месторождения</i>				
Бемит	49	74	36	67
Каолинит	31	35	11	20
Гематит+гётит	9	74	6	11
Кальцит	7	Не обн.	-	-
Пирит	4	"	-	-
Сидерит	1	64	1	2
Сумма	100	-	54	100
<i>Гиббситовые бокситы Верхне-Ухтинского месторождения</i>				
Гиббсит	55	60	33	57
Каолинит	39	55	21	36
Гематит+гётит	6	74	4	7
Сумма	100	-	58	100
Примечание. Содержания скандия в бемитовом боксите - 50 г/т, в гиббситовом боксите - 59 г/т (см. табл. 1).				

одно определение), а минимальные в каолините (30-67 г/т, в среднем 45 г/т). Пирит и кальцит не содержат скандия.

Проанализированные минералы целиком определяют баланс скандия в бокситах с небольшими отклонениями. Как следует из табл. 18, около 90% присутствующего в бокситах скандия приходится на долю глиноземсодержащих минералов; из них с бемитом связано 67% скандия, а с гиббситом - 57%. В остальных минералах заключено менее 15% скандия.

### Формы скандия в бокситах

Литературные сведения о формах нахождения скандия в бокситах ограничены и противоречивы. Согласно К.Ф. Терентьевой (1959), геохимическая история скандия определяется прежде всего близостью его к двухвалентному железу и магнию, поэтому в бокситах скандий накапливается в основном в сидерите, легтохлоритовом и хлоритовом веществе. Он не обнаруживается в минералах глинозема и окиси железа, минералах тяжелой фракции и в сульфидах. По данным Е.С. Гуткина (1968), скандий в бокситах СУБРА связан с алюминием, окисным и закисным железом, которые входят в состав диаспора, бемита, каолинита, гематита и хлоритов.

Для выяснения форм скандия в бокситах Южного Тимана рассмотрим прежде всего его поведение при обработке бокситов 10%-ной HCl. С выносом железа из бемитовых бокситов и бокситистых глин Северного месторождения частично выносятся и скандий (см. табл. 8). При этом из железисто-глино-

земистых бобовин бокситов в солянокислый раствор удаляется от 2 до 48%, в среднем 26% исходного содержания скандия, а из глиноземисто-железистых бобовин глин — 41–68%, в среднем — 57%. В цементе бокситов присутствует в среднем 16% растворимого скандия, а в цементе глин — 27%, хотя по количеству окисного железа они стоят на одном уровне. По-видимому, небольшая часть скандия в глинах находится в сорбированной форме.

При обработке 10%-ной HCl гиббситовых бокситов в солянокислый раствор извлекалось 10–57% скандия, а глин — 34–47% (см. табл. 9). В бокситах доля растворимого скандия составляет в среднем 30%, в глинах — 44%.

Таким образом, в красных бемитовых бокситах около 20%, а в гиббситовых около 30% присутствующего скандия либо кристаллохимически связано с железом, либо парагенетически (в форме собственной гидроокиси) с железом и алюминием. Относительно степени прочности связи скандия с минералами окиси и гидроокиси железа сказать что-либо трудно. При щелочной обработке двух образцов лимонита, скандий полностью остался в нерастворимом остатке. Это и естественно, поскольку он, как и железо, — элемент с отчетливо выраженными свойствами сильного осложения (Щербина, 1960). Лишь на основе кристаллохимического родства  $Sc^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  можно допустить его присутствие в решетке минералов лимонита.

Хотя геохимические связи кислотнорастворимого скандия для нас в данном случае не совсем ясны, важно отметить, что явно доминирующая часть элемента в бокситах не связана с железом и концентрируется вместе с глиноземсодержащими минералами и двуокисью титана в твердых остатках.

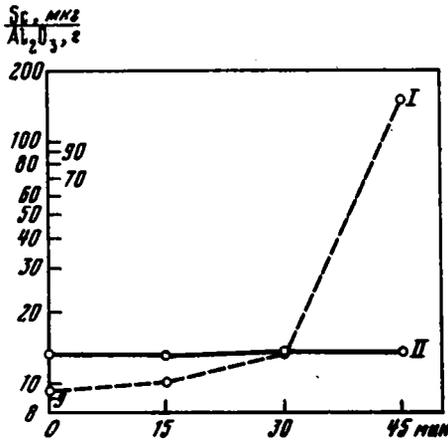
Для того чтобы выяснить, замещает ли скандий алюминий в минералах его гидроокиси или же присутствует в свободной форме, обратимся к результатам последовательного растворения гиббсита и бемита в кислотах. Как видно из табл. 19 и фиг. 19, при растворении гиббсита выход алюминия в раствор опережал выход скандия, в связи с чем величина отношения Sc (мкг):  $Al_2O_3$  (г) в твердых остатках в сравнении с исходной пробой последовательно возрастала. Следовательно, в гиббсите скандий главным образом входит в состав сое-

Таблица 19

Результаты последовательного растворения скандийсодержащих фракций гиббсита и бемита в кислотах

Проба, №	Время обработки, в мин.	Содержание в пробе				$\frac{Sc, \text{ мкг}}{Al_2O_3, \text{ г}}$
		Sc		$Al_2O_3$		
		мкг	% от исходного содержания	г	% от исходного содержания	
<i>Гиббситовая фракция; 25%-ная HCl</i>						
1 (исходная)	0	55	100	5,88	100	9,4
1а	15	48	87	4,75	81	10,1
1б	30	45	82	2,99	51	15,1
1в	45	33	60	0,22	4	154
<i>Бемитовая фракция: 60%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>						
2 (исходная)	0	96	100	7,17	100	13,4
2а	15	69	72	5,45	76	12,6
2б	30	61	64	4,47	62	13,6
2в	45	38	40	2,83	39	13,4

динений, труднее растворимых в соляной кислоте, чем гиббсит. Как отмечалось ранее, основные компоненты нерастворимого остатка гиббситовой фракции — бемит и аутигенный анатаз. О связи скандия с анатазом свидетельствует исключительное постоянство соотношения Sc и  $TiO_2$  в гиббситовых бокситах с высоким ( $R = + 0,58$ ) коэффициентом корреляции (см. табл. 17). Перешедшие в солянокислый раствор 40% исходного содержания скандия, скорее всего, не связаны с решеткой гиббсита и присутствовали, по-видимому, в фор-



Фиг. 19. Соотношения скандия и глинозема в гиббсите (I), бемите (II) и их твердых остатках после обработки кислотами

ме собственной гидроокиси. Справедливость сказанного косвенно подтверждается отсутствием в гиббситовых бокситах корреляционной зависимости Sc и  $Al_2O_3$ . Вхождение скандия в кристаллическую решетку гиббсита исключается и тем, что скандий не образует устойчивой тригидроокиси. Обратное допущение будет противоречить качественному правилу соосаждения, которое, по Гайсинскому (1961), формулируется следующим образом: микрокомпонент захватывается твердым телом, образующимся путем кристаллизации или осаждения, если этот микрокомпонент может участвовать в нормальном построении решетки, т.е. если он образует кристаллы, изоморфные с кристаллами макрокомпонента.

При обработке бемитовой фракции серной кислотой в раствор переходили пропорциональные количества скандия и глинозема, в связи с чем величина отношения Sc (мкг) :  $Al_2O_3$  (г), в твердых остатках в сравнении с исходной пробой фактически не менялась (табл. 19, фиг. 19). Длительной обработкой бемитовой фракции концентрированной HCl ни скандий, ни алюминий в заметных количествах перевести в раствор не удалось. Эти факты свидетельствуют об изоморфном вхождении скандия в решетку бемита. Известно также, что при нормальных температуре и давлении устойчива гидроокись скандия типа  $ScOOH$ , которая изоморфна бемиту (Горогоцкая, 1970; Milligan, McAtee, 1956).

Для выяснения форм скандия в каолините четыре образца каолининовой фракции обработаны в течение 1 часа концентрированной HCl. В процессе такой обработки в раствор перешло 7–18% исходного содержания скандия (табл. 20), которые присутствовали, по-видимому, в качестве собственной гидроокиси или адсорбированных ионов. Остальное, явно преобладающее количество элемента прочно связано с каолинитом и, вероятно, входит в его решетку.

Итак, отмечается две формы нахождения скандия в бокситах Южного Тимана: в кристаллических решетках бемита, каолинита, анатаза и минералов окиси железа и в виде собственной гидроокиси (предположительно), устойчивой в моноводратном типе. Ориентировочное содержание различных форм скандия в бокситах показано в табл. 13 и 14. Из этих таблиц видно, что в бемитовых бокситах около 87% скандия присутствует в качестве изоморфной примеси в глиноземсодержащих минералах, а остальное количество связано с гемати-

Таблица 20

Распределение малых элементов (г/г) в каолините и его нерастворимых остатках после обработки 25%-ной HCl в течение 1 часа

Обр., №	Материал	Zr	Ga	Sc	Cr
1	Каолинит	240 (0)	43 (16)	42 (9)	180 (0)
	Нерастворимый остаток - 96%	260	38	40	200
2	Каолинит	430 (5)	36 (6)	33 (12)	140 (10)
	Нерастворимый остаток - 97%	420	35	30	130
3	Каолинит	290 (0)	58 (19)	67 (18)	260 (2)
	Нерастворимый остаток - 95%	310	49	58	270
4	Каолинит	420 (7)	41 (20)	53 (7)	120 (0)
	Нерастворимый остаток - 98%	400	34	50	140

Таблица 20 (окончание)

Обр., №	Материал	V	Be	Ni
1	Каолинит	120 (12)	5,8 (3)	160 (0)
	Нерастворимый остаток - 96%	110	5,9	180
2	Каолинит	100 (0)	3,6 (16)	130 (0)
	Нерастворимый остаток - 97%	130	3,1	140
3	Каолинит	140 (5)	6,2 (25)	190 (20)
	Нерастворимый остаток - 95%	140	4,9	160
4	Каолинит	180 (18)	2,6 (19)	190 (0)
	Нерастворимый остаток - 98%	150	2,6	190

Примечание. Цифры в скобках - доля элемента, перешедшая в раствор (в %), от исходного содержания.

том, гётитом и сидеритом. В гиббситовых бокситах примерно 40% скандия приходится на долю аутигенного анатаза, около 26% изоморфно связано с каолинитом, гематитом и гётитом, а 27%, по-видимому, — с собственной гидроокисью.

Различный характер взаимоотношения скандия с алюминием в минералах его гидроокиси более или менее ясен. Необычна, на наш взгляд, связь скандия в гиббситовых бокситах с аутигенным анатазом. Изоморфное замещение меньшего по размеру иона четырехвалентного титана ( $R = 0,64 \text{ \AA}$ ) более низкочарядным ионом трехвалентного скандия, обладающего при этом заметно большим радиусом ( $R = 0,83 \text{ \AA}$ ), с точки зрения энергии кристаллической решетки, крайне невыгодно. Поэтому такого рода изоморфизм возможен лишь в определенной обстановке при условии электростатической компенсации заряда более высокочарядным ионом, близким по размеру к титану, т.е.  $Nb^{5+}$  (Шербина, 1960). Как и в случае с галлием причина возникновения кристаллохимической связи  $Sc^{3+} - Ti^{4+}$  в гиббситовых бокситах состоит, скорее всего, в выносе железа, сопровождающем процесс бокситизации.

### Выводы

1. Содержание скандия в бокситах Северного месторождения ниже (50 г/т), чем Верхне-Ухтинского (59 г/т). По диапазону содержаний скандия бокситы Южного Тимана аналогичны другим бокситам мира.

2. Содержания скандия в различных литологических типах бокситов уменьшаются от аргиллитовидных (57 г/т) к каменистым (55 г/т), сахаристым (46 г/т) и глинистым (40 г/т).

3. Скандий концентрируется как в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов, так и в глиноземисто-железистых бобовинах глин. В первых из них он накапливается в равной степени с алюминием, во вторых — в равной степени с железом.

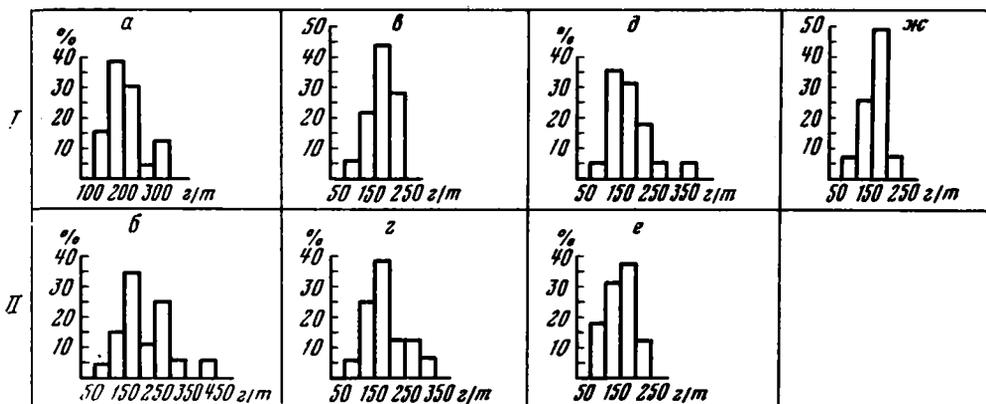
4. Основные носители скандия — минералы глинозема: бемит, гиббсит, каолинит, с которыми связано около 90% присутствующего в бокситах этого элемента. Роль минералов железа в распределении скандия незначительна.

5. В бемитовых бокситах скандий присутствует в качестве изоморфной примеси в бемите, каолините, гематите, гётите и сидерите. В гиббситовых бокситах доля изоморфно связанного скандия составляет 73% (анатаз, каолинит, гематит, гётит). Остальное его количество находится в виде собственной гидроокиси  $ScOOH$ , которая изоморфна бемиту.

6. Характер взаимоотношений скандия с породообразующими компонентами бокситов определяется минеральной формой гидроокиси алюминия и окислительно-восстановительными условиями процесса бокситообразования.

### Хром

Среднее содержание хрома в земной коре равно 83–100 г/т. Главные типы магматических горных пород содержат следующие количества хрома (г/т): ультраосновные — 2000, основные — 200, средние — 50, кислые — 25; осадочные породы: глины — 90, песчаники — 35, мергели и доломиты — 11. Следовательно, повышенных концентраций хрома можно ожидать в бокситах, связанных с основными и ультраосновными породами и глинами. Диапазон содержаний хрома в бокситах мира очень широкий — от 5 до 4620 г/т (Бардоши, 1957; Терентьева, 1959; Теняков, 1970; Бушинский, 1971, 1975; Дудич, 1975; Schroll, Sauer, 1964; Wolfenden, 1965; Marić, 1966; Sinclair, 1967; Maksimović, 1968). Это указывает на сильное влияние материнских пород на его концентрацию. Действительно, высоким содержанием хрома отличаются бокси-



Фиг. 20. Гистограммы распределения частот содержаний хрома в бокситах и бокситоносных отложениях Южного Тимана

I – Северное месторождение, II – Верхне-Ухтинское месторождение. Объяснение буквенных обозначений см. на фиг. 8

ты Боксона (4620 г/т), связанные с основными и ультраосновными породами, а также бокситы Греции (880 г/т), связанные с офиолитами (Теняков, 1970).

На Южном Тимане максимальные концентрации хрома отмечены в бокситах обоих месторождений – 200 г/т (см. табл. 1; фиг. 20). Бокситистые и каолиновые глины Северного и нижние бокситистые глины Верхне-Ухтинского месторождений стоят приблизительно на одном уровне – 180, 170 и 160 г/т. В каолинитах и верхних бокситистых глинах Верхне-Ухтинского месторождения содержание хрома наименьшее – 140 г/т. Среднее содержание хрома в бокситах Южного Тимана в два раза выше его кларка для бокситов мира (100 г/т), по Бушинскому (1971, 1975), почти во столько же раз ниже среднего его содержания в осадочных бокситах платформенных областей (370 г/т) и близки к таковому в осадочных геосинклинальных бокситах (240 г/т), по Тенякову (1970). В литологических разновидностях бокситов Южного Тимана наиболее высокие концентрации хрома (250 г/т) свойственны аргиллитовидным бокситам; несколько ниже они в каменистых и глинистых (180 г/т), минимальные (160 г/т) – в сухаристых (см. табл. 2).

Величины отношения  $Cr:Al_2O_3$  (см. табл. 3) в каменистых (3,7), глинистых (4,0) и особенно в сухаристых бокситах (3,1) заметно ниже, чем в аргиллитовидных (4,6), что обусловлено, вероятно, частичным выносом хрома из бокситов, который возможен в резкоокислительных условиях. Отношение хрома к  $Fe_2O_3$  в бокситах колеблется в диапазоне от 4,0 до 102,4, что зависит в основном от колебаний в содержании железа.

### Хром в бобовинах и цементе бокситов и глин

В железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов содержание хрома выше, чем в цементирующем их веществе (см. табл. 4). Так, в бобовинах они изменяются от 120 до 500 г/т и составляют в среднем 270 г/т, в цементе – 100–340 г/т, а в среднем – 180 г/т. В глиноземисто-железистых бобовинах содержание хрома, как правило, ниже, чем в окружающей глине. Лишь в одном образце глины содержание хрома в бобовинах (160 г/т) несколько превысило его содержание в цементе (130 г/т). Отношения  $Cr$  (г/т):  $Al_2O_3$  (%) в бобовинах и цементе бокситов (см. табл. 5) приблизительно одинаковые, в среднем соответственно 4,8 и 4,0. Отношение же  $Cr$  (г/т):  $Fe_2O_3$  (%) в бобовинах (59,5) намного выше, чем в цементе (27,8), что

свидетельствует о более активной концентрации хрома по сравнению с железом.

Следовательно, хром в отличие от галлия и скандия в стадию диагенеза перераспределялся только с алюминием, напоминая в этом отношении титан и цирконий.

### Хром в минералах

Наиболее высокие содержания хрома обнаружены в бемите и гиббсите (см. табл.6). В первом из них - 200-300 г/т хрома, в среднем 260 г/т; во втором несколько ниже - 230 г/т. В каолините содержание хрома изменяется в пределах 100-280 г/т и составляет в среднем 180 г/т. В минералах окиси и гидроокиси железа и сидерите содержания хрома одинаковы - 160-170 г/т, в пирите более низкие - 120 г/т. В кальците хром не обнаружен.

Таким образом, в бокситах максимально концентрируют хром глиноземсодержащие минералы. Они же главным образом определяют баланс его в рассматриваемых отложениях (табл. 21). Причем около 60% присутствующего в бокситах хрома приходится на долю минералов гидроокиси алюминия - бемита и гиббсита. Собственные минералы хрома при изучении тяжелых фракций бокситов не обнаружены.

Таблица 21

Распределение хрома по минералам в бокситах Южного Тимана

Минерал	Минерал, в боксите, %	В минерале, в г/т	Приходящийся на минерал, в г/т	В минерале, к % от исходного в боксите
---------	-----------------------	-------------------	--------------------------------	--

#### Бемитовые бокситы Северного месторождения

Бемит	49	260	132	64
Каолинит	31	180	56	27
Гематит + гётит	8	160	13	6
Кальцит	7	Не обн.	-	-
Пирит	4	120	5	2
Сидерит	1	170	2	1
Сумма	100	-	208	100

#### Гиббситовые бокситы Верхне-Ухтинского месторождения

Гиббсит	55	230	126	61
Каолинит	39	180	70	34
Гематит + гётит	6	160	10	5
Сумма	100	-	206	100

Примечание. Содержание хрома в бемитовом и гиббситовом бокситах - 200 г/т (см. табл. 1).

Сведения о формах нахождения хрома немногочисленны. Считается (Теретьева, 1959), что основная масса элемента в виде устойчивого хромита ассоциирует с минералами тяжелой фракции. С другой стороны, некоторая часть хрома, входящая в состав бокситов, может изоморфно замещать железо и алюминий, либо находится в виде гидроокислов (Пустовалов, Холодов, 1964).

При обработке бемитовых бокситов и бокситистых глин Северного месторождения 10%-ной HCl извлекалось от 1 до 60% исходного содержания хрома (см. табл. 8). В железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов присутствует 0-46%, в среднем - 28% растворимого хрома, в глиноземисто-железистых бобовинах глин - 0-60%, в среднем - 27%, т.е. столько же. В цементе бокситов и глин на долю растворимого хрома приходится в среднем 12% исходного его содержания. При обработке красных гиббситовых бокситов в раствор перешло 13-57%, а в среднем - 36% исходного содержания хрома (см. табл. 9), из глин в среднем - 32%.

Перешедший в солянокислый раствор хром связан либо парагенетически с алюминием и железом, либо кристаллохимически с железом. Для определения прочности связи хрома с минералами окислов и гидроокислов железа два образца хромсодержащего лимонита обработаны 50%-ной горячей NaOH в течение 30 мин. В результате такой обработки около 30% исходного содержания хрома перешло в щелочной раствор, т.е. не связано с решеткой гематита и гётита. Остальное, явно доминирующее количество элемента присутствует в этих минералах либо в качестве изоморфной примеси, либо, как допускал К. Краускопф (1958), в виде хромата окисного железа.

Результаты кислотной обработки ожелезненных бокситов показывают, что около 70% общего содержания хрома приходится на долю нерастворившегося остатка, где сконцентрированы глиноземсодержащие минералы - гиббсит, бемит и каолинит.

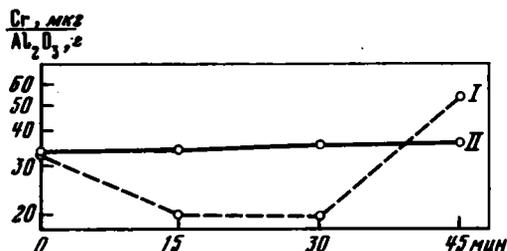
В процессе растворения гиббсита 25%-ной HCl хром извлекался в раствор неравномерно (табл. 22; фиг. 21). В течение первых 15 мин. растворения

Таблица 22

Результаты последовательного растворения хромсодержащих фракций гиббсита и бемита в кислотах

Проба, №	Время обработки, мин.	Содержание в пробе				Cr, мкг Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , г
		Cr		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		мкг	к % от исходного содержания	г	к % от исходного содержания	
<i>Гиббситовая фракция; 25%-ная HCl</i>						
1 (исходная)	0	200	100	5,88	100	34,1
1а	15	98	49	4,75	81	20,6
1б	30	60	30	2,99	51	20,1
1в	45	12	6	0,22	4	55,0
<i>Бемитовая фракция; 60%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>						
2 (исходная)	0	250	100	7,17	100	34,9
2а	0	192	77	5,45	76	35,3
2б	30	162	66	4,47	62	36,9
2в	45	106	42	2,83	39	37,5

выход хрома в раствор опережал выход алюминия, поэтому величина отношения  $Cr$  (мкг) :  $Al_2O_3$  (г) в твердом остатке в сравнении с исходной пробой заметно уменьшилась. В следующие 15 мин. обработки гибbsite в раствор перешли пропорциональные количества хрома и алюминия, в связи с чем величина указанного отношения в твердом остатке не изменилась. При более длительном растворении выход алюминия в раствор опережал выход хрома. Результаты последовательного растворения свидетельствуют, по крайней мере, о трех формах хрома в гибbsite: в виде собственной гидроксиды, в виде изоморфной примеси в гибbsite и аутигенном анатазе. Путем несложных расчетов мы определили ориентировочные содержания этих форм. В виде собственной гидроксиды присутствует 32–51% (в среднем 42%) исходного содержания хрома, в



Фиг. 21. Соотношения хрома и глинозема в гибbsite (I), бемите (II) и их твердых остатках после обработки кислотами

виде изоморфной примеси в гибbsite — 38–43% (в среднем 40%), в составе аутигенного анатаза — 6–30% (в среднем 18%). Таким образом, в гибbsite доминируют не связанные с его кристаллической решеткой формы хрома.

При обработке бемита серной кислотой в раствор перешли пропорциональные количества хрома и глинозема (табл. 22, фиг. 21), в связи с чем величина хром–алюминиевого отношения в твердых остатках в сравнении с исходной пробой не изменилась. При длительной (1 час) обработке той же пробы концентрированной  $HCl$  хром, как и алюминий, перевести в раствор в заметных количествах не удалось. В бемите хром находится, вероятно, в виде изоморфной примеси. К аналогичному выводу пришли К. Солимар, Д. Бардоши и К. Ионас (Solymar a. o., 1972), исследовавшие образец хромсодержащего бемита из североонежских бокситов. Свое заключение авторы подтвердили экспериментально. При обработке каолинитовой фракции концентрированной  $HCl$  хром почти полностью остался в нерастворимом остатке (см. табл. 20). Вероятно, и в каолините хром изоморфно замещает алюминий.

Таким образом, хром в бокситах Южного Тимана присутствует в виде: 1) изоморфной примеси в бемите, каолините, гибbsite, гематите и гётите, аутигенном анатазе и 2) собственной гидроксиды (предположительно). Ориентировочные содержания этих форм представлены в табл. 21 и 22. Из них видно, что в бемитовых бокситах около 90% хрома изоморфно связано с глиноземсодержащими минералами. В гибbsiteвых бокситах доля изоморфно связанного хрома составляет 74% (каолинит, гибсайт, анатаз, гематит и гётит). Остальное количество присутствует в свободной форме.

### Выводы

1. По содержанию хрома (200 г/т) бокситы Южного Тимана близки осадочным бокситам других месторождений мира.
2. Содержание хрома в различных литологических разновидностях бокситов уменьшается от аргиллитовидных (250 г/т) к каменистым, глинистым (180 г/т) и сухаристым (160 г/т).
3. Хром концентрируется преимущественно в глиноземсодержащих минералах: бемите, гибbsite и каолините. Эти же минералы в основном определяют баланс хрома в бокситах.
4. В процессе диагенеза бокситов хром перераспределяется только с алюминием, напоминая в этом отношении титан и цирконий.

5. В бемитовых бокситах практически весь хром изоморфно связан с алюминием. В гиббситовых бокситах около 60% хрома присутствует в решетках гиббсита и каолинита, 11% - в решетке аутигенного анатаза, 26% - в виде собственной гидроксиды. Роль железистых минералов, как носителей хрома, весьма незначительная.

### Ванадий

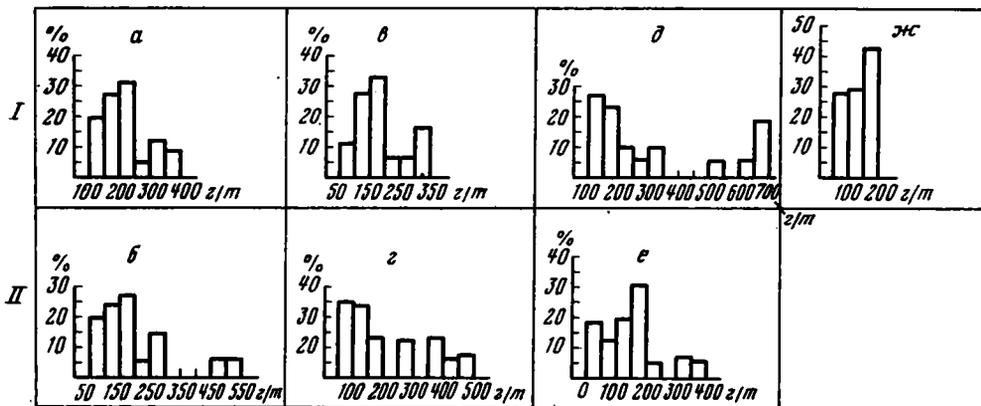
Ванадий - один из наиболее распространенных рассеянных элементов. Среднее содержание его в земной коре составляет 188 г/т (Борисенко, 1973). Содержания ванадия возрастают от ультраосновных пород (40 г/т) к основным (200 г/т) и далее уменьшаются к средним (100 г/т) и особенно кислым (40 г/т). Среди осадочных горных пород наиболее высокие содержания ванадия (130 г/т) установлены в глинах (Данчев, Шилковский, 1965; Turekian, Wedepohl, 1961). Песчаники и карбонатные породы значительно беднее ванадием (20 г/т). Особенно богаты ванадием (0,3-1,5%) черные сланцы кембрия в Казахстане (Холодов, 1968, 1973).

В бокситах месторождений СССР определено ванадия 0,04% в среднем. Бокситы Венгрии, Югославии и Греции содержат 0,04-0,13%  $V_2O_5$  (Холодов, 1973; Бушинский, 1975; Dudich, Siklosi, 1970; Maksimović, Papastomatiou, 1973). При переработке этих бокситов на глинозем попутно извлекают и ванадий.

На Южном Тимане в бокситах и бокситоносных отложениях Северного месторождения максимальные содержания ванадия зафиксированы в верхних бокситистых глинах, где они изменяются от 100 до 690 г/т и в среднем составляют 310 г/т (см. табл. 1, фиг. 22). В бокситах концентрация ванадия значительно ниже (210 г/т). Нижние бокситистые глины по содержанию ванадия (180 г/т) близки бокситам. Наименьшие содержания элемента установлены в каолинистых глинах (130 г/т).

Гиббситовые бокситы и бокситоносные отложения Верхне-Ухтинского месторождения по характеру распределения ванадия заметно отличаются от предыдущих. Здесь наиболее обогащены ванадием каолинистые и нижние бокситистые глины (соответственно 230 и 310 г/т). Несколько ниже (190 г/т) его содержания в бокситах и минимальные (150 г/т) в верхних бокситистых глинах. Наиболее высокие содержания ванадия (250 г/т) свойственны аргиллитовидным бокситам (см. табл. 2). В каменистых и сухаристых бокситах содержания ванадия одинаковы (200 г/т). Глинистые бокситы несколько беднее их (180 г/т).

Соотношения ванадия с  $Al_2O_3$  в бокситах изменяются в широких пределах, но по средним значениям (4,0-4,7) бокситы различного литологического типа близки друг другу (см. табл. 3). Величины отношения  $V$  (г/т):  $Fe_2O_3$  (%)



Фиг. 22. Гистограммы распределения частот содержаний ванадия в бокситах и бокситоносных отложениях Южного Тимана

I - Северное месторождение, II - Верхне-Ухтинское месторождение. Объяснения буквенных обозначений см. на фиг. 8

также изменчивы, но средние значения его весьма постоянны в глинистых, сульфидных и каменистых бокситах, где они изменяются от 13,4 до 15,6. В аргиллитовидных же бокситах среднее значение этого отношения (68,9) в четыре раза выше, что объясняется выносом железа при их формировании и "пассивным" накоплением ванадия.

### *Ванадий в бобовинах и цементе бокситов и глин*

В бобовинах бокситов содержания ванадия изменяются от 210 до 840 г/т и в среднем составляют 510 г/т. В цементе они в 2 раза меньше (240 г/т). В бобовинах глин содержания ванадия варьируют в пределах 45–480 г/т, заметно увеличиваясь в тех, которые резко обогащены железом. Среднее содержание ванадия в бобовинах – 250 г/т, а в цементирующем веществе – 140 г/т.

Соотношения ванадия с  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  непостоянны как в бобовинах, так и в цементе (см. табл. 5). Средняя величина отношения  $V(г/т): Al_2O_3 (%)$  в бобовинах бокситов равна 9,76, в цементе – значительно ниже (5,5). В бобовинах глин она составляет 10,7, а в цементирующей массе – 4,2. Отношение  $V(г/т): Fe_2O_3 (%)$  в бобовинах бокситов (73,4) в 3 раза выше, чем в цементе (24,7), а в бобовинах глин, наоборот, несколько ниже, чем в окружающем веществе (соответственно 7,7 и 10,1).

Таким образом, в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов ванадий концентрируется намного активнее алюминия и железа, а в глиноземисто-железистых бобовинах глин активнее алюминия, но менее интенсивно, чем железо.

### *Ванадий в минералах*

Максимальные концентрации ванадия установлены в минералах железа (см. табл. 6). Из них наиболее обогащены гематит и гётит. В четырех проанализированных образцах, представляющих собой смесь гематита и гётита, содержание ванадия изменяется от 840 до 1400 г/т и в среднем составляет 1100 г/т. В тех же минералах бокситов Казахстана концентрации ванадия намного выше (Тарасенко и др., 1965). Так, в гематите они равны 1800–1900 г/т, а в гётите – 1800–2200 г/т.

Второй носитель ванадия в бокситах – пирит. В двух образцах пирита концентрация ванадия составила 370 и 670 г/т, в среднем 470 г/т. В пирите из бокситов СУБРа содержание ванадия колеблется в пределах 400–2400 г/т (Бенеславский, 1952); в сидерите из бокситов Южного Тимана его содержится 440 г/т.

Из минералов глинозема наиболее обогащен ванадием бемит – 80–340 г/т. Причем бемит из каменистых бокситов карстово-делювиального типа содержит ванадия 80–90 г/т, т.е. в пять раз меньше, чем бемит из аргиллитовидных бокситов озерно-болотного типа (250 и 340 г/т). Среднее содержание ванадия в бемите Южного Тимана – 190 г/т. В гиббсите содержания ванадия более низкие (110–170 г/т, в среднем 140 г/т). Гиббсит из бокситов Казахстана содержит ванадия еще меньше – 100 г/т (Тарасенко и др., 1965).

В каолините концентрация ванадия варьирует от 90 до 180 г/т и в среднем составляет 130 г/т. Близкие содержания ванадия (110–130 г/т) определены в каолините казахстанских бокситов. Породообразующие минералы полностью определяют баланс ванадия в бокситах (табл. 23). Аксессуары – рутил, анатаз, ильменит, циркон – не могут внести сколько-нибудь заметных изменений в приведенные балансы, поскольку сами содержатся в ничтожных количествах.

Общее содержание ванадия в проанализированных минералах бемитовых бокситов Северного месторождения выше среднего его содержания в бокситах на 13%, а в гиббситовых бокситах Верхне-Ухтинского месторождения ниже на

Таблица 23

Распределение ванадия по минералам в бокситах Южного Тимана

Минерал	Минерал, в боксите, в %	В минерале, в г/т	Приходящийся на минерал, в г/т	В минерале, к % от исходного в боксите
<i>Бемитовые бокситы Северного месторождения</i>				
Бемит	49	190	93	39
Каолинит	31	120	37	15
Гематит + гётит	8	1100	88	37
Кальцит	7	Не обн.	-	-
Пирит	4	470	19	8
Сидерит	1	440	4	1
Сумма	100	-	241	100
<i>Гиббситовые бокситы Верхне-Ухтинского месторождения</i>				
Гиббсит	55	140	77	38
Каолинит	39	140	55	27
Гематит + гётит	6	1200	72	35
Сумма	100	-	204	100

Примечание. Содержание ванадия в бемитовом боксите - 210 г/т, в гиббситовом боксите - 190 г/т (см. табл. 1).

7%. Сходимость результатов, таким образом, удовлетворительная. На долю бемита приходится около 39% всего ванадия из бемитовых бокситов (табл.23). Примерно столько же его заключено в минералах окиси и гидроокиси железа. Однако в железистых бокситах карстово-делювиального типа роль этих минералов как носителей ванадия возрастает. В каолините заключено 15% всего ванадия, в пирите - 8%, в сидерите - 1%. Таким образом, 54% ванадия в бемитовых бокситах присутствует в глиноземсодержащих минералах.

В гиббситовых бокситах Верхне-Ухтинского месторождения на долю гиббсита приходится 38% всего ванадия, на долю каолинита - 27%, гётита и гематита - 35%. Следовательно, и в этом месторождении около 65% ванадия связано с гиббситом и каолинитом.

### Формы ванадия в бокситах

Рассеянное состояние - господствующая форма ванадия в бокситах и вообще в осадочных образованиях (Бенеславский, 1951; Холодов, 1973). Собственно ванадиевые минералы известны лишь в рудах с очень высоким содержанием ванадия.

В бокситах на первый план выступает постоянная ассоциация ванадия с трехвалентным железом (Терентьева, 1959; Теняков, 1965; Холодов, 1968;

Таблица 24

Содержания ванадия в белых и серых аргиллитовидных бокситах до и после обработки 10%-ной HCl

Обр., №	V, г/т		Перешло в раствор, % от исход- ного
	Исход- ные	После обра- ботки	
1	380	390	0
2	200	160	20
3	290	280	4
4	320	330	0
5	260	230	13

Iveković a.o., 1954). При этом допускается, что ванадий либо захвачен (изоморфно или сорбционно) окислами и гидроокислами (Бенеславский, 1951; Терентьева, 1959), либо путем хемосорбции с последующей кристаллизацией образует ванадаты железа (Iveković a.o., 1954). Концентраторами ванадия являются также минералы гидроокиси алюминия и органическое вещество (Бенеславский, 1951; Бушинский, 1971; Холодов, 1973; Hammer, 1955). Этому благоприятствует высокая сорбционная емкость тонкодисперсных минералов алюминия, относительная подвижность пентавалентного ванадия, близость радиусов  $Al^{3+}$  и  $V^{3+}$  благодаря чему между ними возможен изоморфизм, а также способность ванадия образовывать комплексные соединения (Холодов, 1968). Повышенное содержание ванадия в тяжелой фракции бокситов обусловлено входением его в терригенные минералы: магнетит, маггемит, титановые минералы (Теняков, 1965; Терентьева, 1969). Таким образом, формы нахождения ванадия в бокситах могут быть разнообразны.

Для выяснения характера связи ванадия с окислами и гидроокислами железа нами проведено избирательное растворение бокситов и глин и их нерастворившихся в 10%-ной HCl остатков. При обработке красных бемитовых бокситов и бокситистых глин перешло в раствор 19–85% исходного содержания ванадия (см. табл. 8), при этом из железисто-глиноземистых бобовин бокситов – 59–66%, в среднем – 63%, из глиноземисто-железистых бобовин глин в среднем – 85%, из цемента бокситов – 20%, из цемента глин – в 2 раза больше (44%). Поскольку по содержанию железа цемент бокситов практически не отличается от цемента глин, можно предположить, что в глинах около 20% исходного содержания ванадия находится в адсорбированной на глинистых минералах форме.

В среднем количество растворимого ванадия в красных бемитовых бокситах составляет 46%, а в глинах – 54%.

Интересно, что в бобовинах и цементе серого аргиллитовидного боксита отсутствует ванадий, растворимый в соляной кислоте. Мы дополнительно обработали еще пять образцов аргиллитовидных бокситов, увеличив при этом продолжительность обработки до 45 мин. (табл. 24). Однако и в этом случае содержание ванадия уменьшилось не более, чем на 20%. Если учесть, что точность анализа на ванадий составляет 25%, то нет оснований считать, что эти изменения свидетельствуют о действительном уменьшении содержания ванадия.

В процессе обработки красных гиббситовых бокситов и бокситистых глин Верхне-Ухтинского месторождения перешло в раствор 26–71% исходного содержания ванадия (см. табл. 9). В бокситах доля растворимого ванадия составила около 60%, а в глинах около 41%.

Таким образом, в красных бемитовых и гиббситовых бокситах соответственно 46 и 60% исходного содержания ванадия связано с железом. Причина

четкой парагенетической связи ванадия с гидроокислами железа заключается в его способности образовывать отрицательные анионы, легко и селективно сорбируемые положительно заряженными коллоидами гидроокиси железа. Определяющая роль сорбционных процессов при осаждении ванадия трехвалентным железом была подтверждена также экспериментально (Краускопф, 1963). При этом оказалось, что около 80–95% ванадия сорбируют гидроокислы железа и только 28–40% – гидроокислы марганца и алюминия.

Для выяснения степени прочности связи ванадия с окислами и гидроокислами железа обработано два образца ванадийсодержащего лимонита 50%-ным раствором NaOH при кипячении в течении 30 мин. Оказалось, что практически весь ванадий остался в твердой фракции, т.е. прочно связан с минералами лимонита.

Как полагает В.В.Шербина (1956а,б), ванадатный ион, сорбированный гидроокисью железа путем хемосорбции, образует ванадат окиси железа – ферванит.

Необходимо отметить, что формы нахождения ванадия в бокситах не ограничены его тесной связью с минералами окислов и гидроокислов железа. Как показали результаты кислотной обработки ожелезненных бокситов, около 40–50% исходного содержания ванадия приходится на долю нерастворившихся в 10%-ной HCl остатков, где сконцентрированы глиноземсодержащие минералы: бемит, гиббсит, каолинит. Важно также напомнить, что в серых бемитовых аргиллитовидных бокситах ванадий целиком связан с глиноземсодержащими минералами.

Для установления форм ванадия в бемите и гиббсите мы воспользовались последовательной обработкой указанных минералов в кислотах. Результаты экспериментов показывают (табл. 25, фиг. 23), что при кислотной обработке ванадий ведет себя неодинаково по отношению к глинозему в бемите и гиббсите. В процессе растворения гиббсита ванадий извлекался в раствор неравномерно.

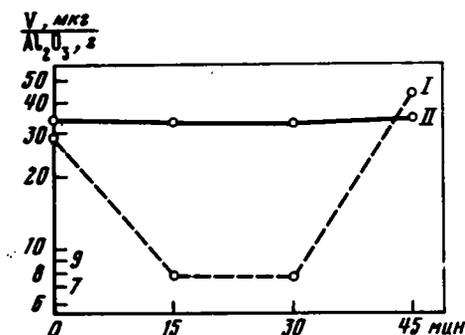
В первые 15 мин. обработки гиббсита выход ванадия в раствор опережал выход алюминия, в связи с чем величина отношения V (мкг): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (г) в твердом остатке в сравнении с исходной пробой резко уменьшилась. В этот

Таблица 25

Результаты последовательного растворения ванадийсодержащих фракций гиббсита и бемита в кислотах

Обр., №	Время обработки, мин.	Содержание в пробе				V, мкг Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , г
		V		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		мкг	к % от исходного содержания	г	к % от исходного содержания	
<i>Гиббситовая фракция; 25%-ная HCl</i>						
1 (исходная)	0	170	100	5,88	100	28,9
1а	15	37	22	4,75	81	7,8
1б	30	24	14	2,99	51	8,0
1в	45	10	6	0,22	4	45,5
<i>Бемитовая фракция; 60%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>						
2 (исходная)	0	250	100	7,17	100	34,9
2а	15	185	74	5,45	76	34,0
2б	30	152	61	4,47	62	34,1
2в	45	103	41	2,83	39	36,4

период растворялись преимущественно собственные соединения ванадия, по-видимому, его гидроокись. В течение следующих 15 мин, растворения гиббсита в раствор перешли пропорциональные количества ванадия и алюминия, поэтому величина ванадий-алюминиевого отношения в твердом остатке не изменилась. На данном этапе в раствор переходил ванадий, по-видимому, изоморфно связанный с алюминием в гиббсите. При последующей обработке минерала выход алюминия в раствор опережал выход ванадия, т.е. оставшееся количество элемента входило в состав соединений, труднее растворимых в соляной кислоте, чем гиббсит, вероятно, в состав аутигенного анатаза.



Фиг. 23. Соотношения ванадия и глинозема в гиббсите (I), бемите (II) и их твердых остатках после обработки кислотами

Путем несложных расчетов можно определить ориентировочные содержания в гиббсите различных форм ванадия. В виде собственной гидроокиси присутствуют 59–78% (в среднем 68%) исходного содержания ванадия. Из оставшегося количества 6–14% (в среднем 10%) изоморфно связано с титаном в анатазе. Следовательно, на долю ванадия, изоморфно связанного с алюминием в гиббсите, приходится 16–27% (в среднем 22%).

При кипячении бемитовой фракции аргиллитовидного боксита в серной кислоте количества растворившихся ванадия и глинозема оказались соразмерными, а их соотношения в твердых остатках постоянными независимо от продолжительности растворения и близкими соотношению в исходной пробе (см. табл. 13, фиг. 23). При длительной (1 час) обработке бемита концентрированной HCl ни ванадий, ни алюминий не переходили в заметных количествах в раствор. Это дает основание полагать, что в бемите ванадий находится преимущественно в изоморфной форме. Вхождение ванадия в решетку бемита способствует близость ионных радиусов  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  и  $Al^{3+}$  (соответственно 0,67 Å, 0,61 Å, 0,57 Å). При обработке каолиновой фракции концентрированной HCl в течение 1 часа практически весь ванадий остался в нерастворимом остатке (см. табл. 20). По-видимому, и в каолините ванадий изоморфно замещает алюминий.

Итак, ванадий в бокситах Южного Тимана установлен в виде: 1) изоморфной примеси в бемите, каолините, гиббсите, аутигенном анатазе, пирите, 2) предположительно в форме ванадата окиси железа (ферваните) и 3) собственной гидроокиси. Ориентировочные содержания этих форм даны в табл. 13 и 14. В бемитовых бокситах около 54% ванадия связано с глиноземсодержащими минералами. Из них 39% приходится на долю бемита. Столько же ванадия присутствует в форме ванадата железа. Остальное количество ванадия приходится на долю пирита и сидерита. В гиббситовых бокситах с глиноземсодержащими минералами связано около 35% ванадия. Из них в решетке гиббсита присутствует всего лишь 8% элемента, на долю собственных соединений ванадия приходится 61%, причем 38% связано с ферванитом.

При расчете содержаний различных форм ванадия мы опирались на средний минеральный состав бокситов; он, естественно, не отражает те особенности, которые свойственны отдельно взятой разновидности пород. Несомненно, что в красных каменистых и сухаристых бокситах, сформированных в окислитель-

ной обстановке, существенно возрастает роль окислов и гидроокислов железа, как носителей ванадия, а в аргиллитовидных – гидроокислов алюминия. По предварительным подсчетам, на долю ванадата окиси железа в красных каменистых и сухаристых бокситах приходится 60–70% всего ванадия, а на долю гидроокислов алюминия в серых аргиллитовидных – 70–80%, причем в беemitовых аргиллитовидных бокситах это количество ванадия изоморфно связано с алюминием в решетке бемита.

Поливалентность ванадия делает его чувствительным по отношению к окислительно-восстановительной обстановке, а различные геохимические свойства трех- и пентивалентного ванадия увеличивают многоплановость его поведения. Действительно, если ванадий ведет себя как типичный анион, легко сорбируемый гидроокислами железа, то  $V^{3+}$  по своим особенностям наиболее близок к элементам-гидролизатам, в том числе и к алюминию. Следовательно, кристаллохимическая ассоциация ванадия и алюминия в бемите возможна исключительно при низком окислительно-восстановительном потенциале среды его образования. Такие условия создавались в присутствии органического вещества в озерно-болотных водоемах, где, как уже отмечалось, и происходило формирование серых аргиллитовидных бокситов.

### Выводы

1. Содержание ванадия в бокситах Южного Тимана (200 г/т) в 2 раза ниже его кларка для бокситов мира.

2. Содержание ванадия в различных литологических типах бокситов уменьшается от аргиллитовидных (250 г/т) к каменистым и сухаристым (200 г/т) и глинистым бокситам (180 г/т).

3. Ванадий накапливается как в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов, так и в глиноземисто-железистых бобовинах глин. При этом в первых из них V концентрируется активнее алюминия и железа, во вторых активнее алюминия, но менее активно, чем железо.

4. В бокситах карстово-делювиального типа основными носителями и концентраторами ванадия являются минералы окиси и гидроокиси железа, а в озерно-болотных – минералы глинозема. Парагенетическая ассоциация ванадия с трехвалентным железом обусловлена способностью этих элементов в соединениях высших степеней валентности образовывать разноименнозаряженные коллоиды.

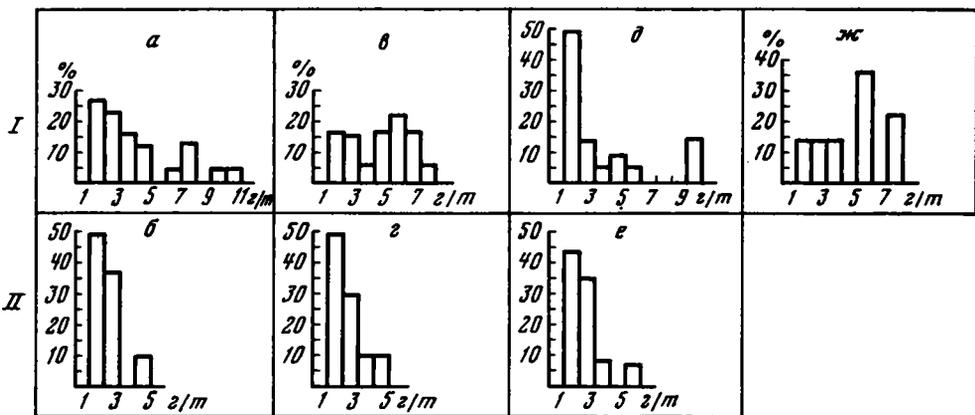
5. Характер взаимоотношения ванадия с алюминием в бокситах озерно-болотного типа определяется минеральной формой свободного глинозема. В беemitовых бокситах связь ванадия с алюминием кристаллохимическая, а в гиббситовых в основном парагенетическая.

6. Кристаллохимическая ассоциация ванадия и алюминия в бемите реализуется исключительно при восстановительных условиях его формирования.

### Бериллий

Бериллий относится к числу редких, но довольно распространенных элементов. Кларк его в земной коре, по Беусу (1960), составляет 3,5 г/т. Содержания бериллия в основных типах магматических горных пород увеличиваются от ультраосновных (0,2 г/т) и основных (0,4 г/т) к средним (1,8 г/т) и особенно кислым (5 г/т). Из осадочных пород наиболее богаты бериллием глины и глинистые сланцы (3 г/т). В чистых известняках содержание этого элемента обычно не достигает предела чувствительности имеющихся аналитических методов, а в мергелистых находится в зависимости от присутствующего в них глинистого материала.

В бокситах содержание бериллия изменяется в пределах от 0,5 до 36 г/т, но чаще составляет 2–6 г/т (Теняков, 1970). Бокситы заслуживают тща-



Фиг. 24. Гистограммы распределения частот содержаний бериллия в бокситах и бокситоносных отложениях Южного Тимана

I — Северное месторождение, II — Верхне-Ухтинское месторождение. Объяснения буквенных обозначений см. на фиг. 8

тельного изучения с целью выяснения возможности попутного извлечения бериллия (Беус, 1964).

На Южном Тимане бокситы и бокситоносные отложения Северного и Верхне-Ухтинского месторождений существенно различаются по содержанию бериллия (фиг. 24, см. табл. 1). В бемитовых бокситах Северного месторождения содержания бериллия изменяются в интервале 1,6–11,2 г/т и составляют в среднем 3,8 г/т, а в гиббситовых бокситах Верхне-Ухтинского месторождения в 2,5 раза ниже (1,1–4,2 г/т, в среднем 1,5 г/т). В пределах бокситоносной пачки бокситы и связанные с ними глины по содержанию бериллия различаются мало, что свидетельствует о частичном его выносе в процессе бокситизации.

Среди бокситов наиболее обогащены бериллием каменистые разности 6,7 г/т. Более низкие содержания установлены в аргиллитовидных и сухаристых бокситах (соответственно 3,9 и 3,4 г/т), а минимальные — 2,6 г/т в глинистых.

Распределение бериллия в бокситах не согласуется с распределением  $Al_2O_3$  или  $Fe_2O_3$ , что подтверждается отсутствием у него достоверных корреляционных связей с породообразующими окислами (см. табл. 17).

### Бериллий в бобовинах и цементе бокситов и глин

Бериллий активно концентрируется как в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов, так и в глиноземисто-железистых бобовинах глин (см. табл. 4). В бобовинах бокситов содержания бериллия изменяются в интервале 2,9–10,7 г/т, составляя в среднем 6,7 г/т, в то время как в цементе — 1,8–5,8 г/т, в среднем — 3,7. В бобовинах глин концентрация бериллия варьирует от 2,5 до 22,8 г/т, в среднем — 11 г/т, возрастая в образцах, заметно обогащенных железом. В цементирующей массе глин концентрация элемента намного ниже — 1,9–3,0 г/т, в среднем — 2,6 г/т.

Соотношения бериллия с глиноземом и железом непостоянны как в бобовинах, так и в цементе (см. табл. 5). Средняя величина отношения  $Be$  (г/т) :  $Fe_2O_3$  (%) в бобовинах бокситов равна 0,12, в цементе несколько ниже (0,08), в бобовинах глин — 0,47, а в цементирующем веществе — 0,08. Отношение  $Be$  (г/т) :  $Fe_2O_3$  (%) в бобовинах бокситов 0,76, почти в 2 раза выше, чем в цементе (0,41); выше оно и в бобовинах глин (0,37) по сравнению с основной массой (0,21).

Таким образом, бериллий более подвижный, чем алюминий и железо, концентрируется активнее этих элементов.

## Бериллий в минералах

Наиболее высокие содержания бериллия (см. табл. 6) установлены в сидерите - 5,2 г/т. Гематит с гётитом содержат его несколько меньше - 3,8-5,9 г/т, в среднем - 4,7 г/т. Близкие содержания этого элемента определены в каолините, где они изменяются от 2,9 до 7,2 г/т, составляя в среднем 4,3 г/т. Кальцит и пирит не содержат бериллия.

Интересно распределение бериллия среди минералов гидроокиси алюминия. Так, если в бемите установлено 2,0-3,5 г/т, в среднем 2,7 г/т бериллия, то в двух проанализированных образцах гиббсита он содержится в количестве ниже чувствительности метода его определения.

Около 80-90% всего бериллия сосредоточено в глиноземсодержащих минералах, среди которых основным его носителем является каолинит (табл. 26). Роль минералов окиси и гидроокиси железа и сидерита, несмотря на относительно высокую концентрацию в них бериллия, в его распределении в боксите весьма скромная.

### Формы бериллия в бокситах

Сведения о формах нахождения бериллия в бокситах крайне ограничены. В.М. Гольдшмидт и К. Петерс (1938а) на основании близости ионных потенциалов бериллия (5,88) и алюминия (5,26) полагали, что пути миграции этих элементов в условиях земной коры должны быть сходными. Однако данные А.А. Беуса (1960) о распространении бериллия в осадочных породах не подтверждают его связи с алюминием. Вслед за А.Е. Ферсманом (1938)

Таблица 26

Распределение бериллия по минералам в бокситах Южного Тимана

Минерал	Минерал в боксите, в %	В ми- нерале, в г/т	Приходя- щий на минерал, в г/т	В минера- ле, к % от исходного в боксите
<i>Бемитовые бокситы Северного месторождения</i>				
Бемит	49	3,4	1,2	40
Каолинит	31	6,4	2,0	50
Гематит+гётит	8	4,7	0,4	10
Кальцит	7	Не обн.	-	-
Пирит	4	"	-	-
Сидерит	1	5,2	-	-
Сумма	100	-	4,1	100
<i>Гиббситовые бокситы Верхне-Узтинского месторождения</i>				
Гиббсит	55	Сл.	-	-
Каолинит	39	3,2	0,2	80
Гематит+гётит	6	4,7	0,3	20
Сумма	100	-	1,5	100

Примечание. Содержание бериллия в бемитовом боксите - 3,8 г/т, в гиббситовом боксите - 1,5 г/т (см. табл. 1).

Таблица 27

Результаты последовательного растворения фракции бемита в 60%-ной  $H_2SO_4$

Время обработки, в мин.	Содержание в пробе				Ве, мкг. $Al_2O_3$ , г
	Ве		$Al_2O_3$		
	мкг	к % от исходного содержания	г	в % от исходного содержания	
0	6,5	100	7,17	100	0,91
15	4,6	71	5,45	76	0,84
30	3,1	48	4,47	62	0,68
45	1,9	29	2,83	39	0,67

А.А. Беус отводит главную роль в концентрации бериллия адсорбции. По мнению К.Ф. Терентьевой (1959), накопление бериллия в бокситах происходит путем совместного осаждения с алюминием и изоморфного его замещения. Такого же мнения придерживался и С.И. Бенеславский (1972).

Для выяснения форм бериллия в бокситах Южного Тимана прежде всего сравним красные железненные бокситы и глины и их нерастворившиеся в 10%-ной  $HCl$  остатки (см. табл. 8 и 9). Как видно, при обесцвечивании бемитовых бокситов и бокситистых глин в солянокислый раствор извлекалось от 9 до 96% исходного содержания бериллия. При этом в железисто-глиноземистых бобовинах бокситов присутствует 9-76%, в среднем - 42% растворимого бериллия, а в глиноземисто-железистых бобовинах глин - 13-96%, в среднем - 67%. В цементе первая доля растворимого бериллия составляет в среднем 14%, а вторая 32%. Учитывая одинаковые содержания железа в этих типах, можно предположить, что около 20% исходного содержания бериллия в глинах находится в адсорбированной форме на глинистых минералах.

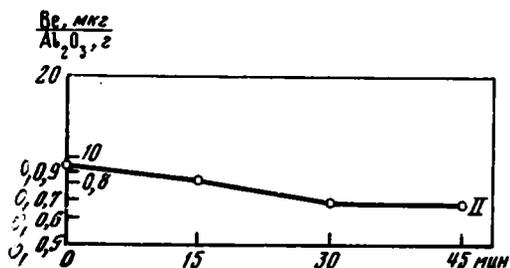
Определение количества кислотнорастворимого бериллия в гиббситовых бокситах и бокситоносных отложениях Верхне-Ухтинского месторождения затруднено тем, что в нерастворившихся остатках многих проб содержание бериллия оказалось ниже чувствительности метода анализа. Из данных табл. 9 видно, что в гиббситовых бокситах присутствует 52% растворимого бериллия, а в глинах - 55%. Перешедший в раствор бериллий имел либо парагенетическую связь в форме собственной гидроокиси или адсорбированных ионов с железом и алюминием, либо кристаллохимическую с железом. Возможность непосредственного осаждения бериллия из вод вместе с гидроокислами железа подчеркивалась неоднократно геологами (Григорьев, 1970; Крайнов, 1973) и нашла применение в химической практике (Севастьянов, Руденко, 1965).

Для выяснения степени прочности связи бериллия с минералами окиси и гидроокиси железа два образца лимонита обработаны 50%-ным раствором  $NaOH$  при кипячении в течение 30 мин. В этих условиях, как известно, гидроокись бериллия должна раствориться, а минералы железа - нет. Оказалось, что весь бериллий перешел в раствор, т.е. он не связан с решеткой минералов лимонита.

Как показали результаты обработки железненных проб бемитовых бокситов 10%-ной  $HCl$ , около 70% исходного содержания бериллия приходится на долю нерастворившегося остатка, где сконцентрированы глиноземосодержащие минералы: бемит и каолинит.

Для определения характера связи бериллия с алюминием в бемите рассмотрим его поведение в процессе последовательного растворения бемита в 60%-ной  $H_2SO_4$ . Как видно из табл. 27 и фиг. 25, при растворении бемита выход бериллия в раствор опережал выход алюминия, в связи с чем величина отношения  $Be$  (мкг):  $Al_2O_3$  (г) в твердых остатках по сравнению с исходной пробой уменьшалась. При обработке бемита 10%-ной  $HCl$  в течение 30 мин. бериллий в раствор не извлекался. При кипячении той же пробы в концентрированной  $HCl$  в течение 1 часа в раствор перешло 70% исходного содержания бериллия. По-видимому, в данном случае взаимосвязь бериллия и алюминия обусловлена хемосорбцией, т.е. образованием нового химического соединения, скорее всего алюмината бериллия.

Фиг. 25. Соотношения бериллия и глинозема в бемите и его твердых остатках после обработки кислотами



Возможность изоморфного замещения  $Al^{3+}$  на  $Be^{2+}$  в бемите ограничена, с одной стороны, наличием или отсутствием в процессе минералообразования свободных высоковалентных катионов, способных сохранить в кристаллической решетке электростатическое равновесие, нарушенное подобным замещением, а с другой — энергетическим проигрышем, имеющим место в результате такой замены. Необходимо учитывать также очень низкое содержание бериллия в бокситах.

Бериллий — постоянная примесь в каолините. С целью выяснения форм бериллия четыре образца каолининовой фракции обработано в течение 1 часа концентрированной  $HCl$ . При этом около 20% исходного содержания бериллия перешло в раствор, а остальное прочно (изоморфно) связано в каолините. Это находится в полном согласии с данными Н.А. Григорьева (1970), показавшего, что большая часть этого элемента прочно связывается в составе глинозем-содержащих минералов непосредственно в процессе замещения ими исходных силикатов. Вхождение бериллия в структуру каолинита нетрудно объяснить, если учесть одинаковое координационное число кремния и бериллия по отношению к кислороду, равное 4, весьма близкие ионные радиусы  $Si^{4+}$  и  $Be^{2+}$ , а также комплексов  $[SiO_4]^{4-}$  и  $[BeO_4]^{6-}$  (Беус, 1960). Компенсация двух недостающих положительных зарядов осуществляется, вероятно, параллельным вхождением в решетку высоковалентных катионов, таких, например, как  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ , либо заменой кислорода на фтор или гидроксил.

Таким образом, бериллий в бокситах Южного Тимана присутствует как в сорбированной на минералах гидроокиси алюминия и железа форме, так и в качестве изоморфной примеси в каолините. Содержания этих форм в бемитовых бокситах приблизительно одинаковые (см. табл. 9 и 26), в гиббситовых резко доминирует изоморфная форма.

### Выводы

1. По содержанию бериллия бокситы Северного и Верхне-Ухтинского месторождений существенно различаются (соответственно 3,8 и 1,5 г/т). Неодинаковый уровень концентрации бериллия в бокситах свидетельствует о различном составе пород — источников глинозема.

2. Содержания бериллия в литологических разновидностях бокситов уменьшаются от каменистых (6,7 г/т) к аргиллитовидным (3,9 г/т), сухаристым (3,4 г/т) и глинистым (2,6 г/т).

3. Распределение бериллия в бокситах не согласуется с распределением породообразующих окислов, на что указывает отсутствие у него уверенных корреляционных связей с  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ .

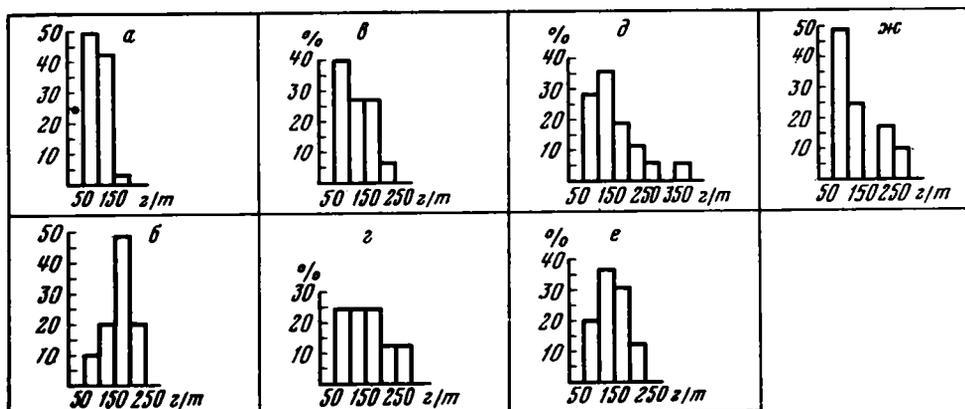
4. Бериллий накапливается как в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов, так и в глиноземисто-железистых бобовинах глин. Будучи более подвижным, чем алюминий и железо, он концентрируется активнее этих элементов.

5. Основными носителями бериллия в бокситах Южного Тимана являются глиноземсодержащие минералы: каолинит и бемит. В гиббсите бериллий не обнаружен. На долю минералов окиси и гидроокиси железа и сидерита приходится около 20% всего бериллия.

6. В бокситах Южного Тимана бериллий присутствует как в свободной, так и в связанной (изоморфной) форме. В качестве изоморфной примеси он установлен в каолините. Вхождение бериллия в решетку минералов гидроокиси алюминия энергетически невыгодно. Это дает начало образованию собственных соединений бериллия, относительная роль которых среди других форм элемента весьма существенна.

## Никель

Геохимическое положение никеля определяется сродством его с такими широко распространенными элементами, как магний и закисное железо. Эти элементы имеют близкие ионные радиусы и поляризационные свойства, благодаря чему они составляют весьма характерную группу (Глазковский, 1965). Никель концентрируется главным образом в ультраосновных (1200 г/т) и основных (160 г/т), меньше в средних (55 г/т) и в виде следов (8 г/т) в кислых породах. Осадочные породы в среднем содержат никеля 95 г/т. Никель принадлежит к слабоподвижным элементам в нейтральной окислительной среде и к инертным в резко восстановительной. Роль истинных растворов в его миграции незначительна. Основная масса никеля переносится реками во взвешях (Страхов, 1960). В бокситах мира содержание никеля варьирует от 5 до 560 г/т (Теняков, 1970), в среднем равно 200 г/т. Наиболее богаты никелем (до 5%) бокситы Мармара в Греции, связанные с основными и ультраосновными породами (Maksimowicz, Papastamatiou, 1973).



Фиг. 26. Гистограммы распределения частот содержаний никеля в бокситах и бокситоносных отложениях Южного Тимана

I - Северное месторождение, II - Верхне-Ухтинское месторождение. Объяснения буквенных обозначений см. на фиг. 8.

На Южном Тимане в бокситах и бокситоносных отложениях распределение никеля довольно однообразное (см. табл. 1; фиг. 26), хотя наблюдается тенденция к обогащению этим элементом Верхне-Ухтинского месторождения до 160 г/т по сравнению с Северным – 100 г/т. Это различие, вероятно, зависит от состава материнских пород. Аргиллитовые бокситы содержат Ni 120 г/т, каменные – 99 г/т, глинистые – 93 г/т, сухаристые – 86 г/т. Литологические разновидности бокситов весьма близки друг к другу по величине отношения Ni (г/т):  $Al_2O_3$  (г) и равно 1,9–2,1, хотя в пределах каждой разновидности эти величины варьируют в широких пределах (см. табл. 3). Соотношения никеля с  $Fe_2O_3$  тоже изменчивы как в литологических типах бокситов (4,7–45,1), так и в их разновидностях. Таким образом, несмотря на отсутствие у никеля связи с алюминием, поведение этих элементов при формировании отдельных разновидностей бокситов было сходным. Это сходство объясняется главным образом низкой миграционной способностью обоих элементов.

### *Никель в бобовинах и цементе*

Среднее содержание никеля в глиноземисто-железистых бобовинах глин равно 115 г/т, в цементе – 86 г/т (см. табл. 4). Железисто-глиноземистые бобовины каменистого, сухаристого и глинистых бокситов, как правило, беднее никелем (46–86 г/т) нежели цементирующее их вещество (56–110 г/т). В бобовинах же из аргиллитовидного боксита содержание никеля, наоборот, выше – 160 г/т, чем в окружающей массе – 130 г/т.

Соотношения никеля с  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  в структурных составляющих бокситов и глин сильно колеблются (см. табл. 5). Отношение Ni (г/т):  $Al_2O_3$  (%) в бобовинах бокситов равно 1,4, в цементе – 1,9, а в бобовинах глин соответственно – 4,3 и 2,6. По величине отношения Ni (г/т):  $Fe_2O_3$  (%) составляет 4,8 в среднем, бобовины железистых бокситов (каменистых, сухаристых и глинистых) заметно уступают окружающему их веществу (6,8). В бобовинах аргиллитовидного боксита эта величина равна 75,0, почти в 2 раза выше, чем в цементе, а в бобовинах и цементе глин одинаковая и равна 7,6 и 7,5.

Таким образом, никель в отличие от остальных элементов, наиболее интенсивно концентрируется в глиноземисто-железистых бобовинах глин в равной степени с железом. Ассоциация никеля с железом, по-видимому, объясняется не столько химическими, сколько кристаллохимическими свойствами этих элементов (Лисицина, 1973). Никель занимает октаэдрические позиции в решетке исходных алюмосиликатов, замещая двухвалентное железо или магний. Это положение способствует сравнительно легкому их освобождению уже на ранней стадии разложения породы. Поскольку в окислительной обстановке выветривания соединения никеля, как правило, растворимы (Перельман, 1968), то значительная часть исходного содержания никеля выносится, а оставшееся его количество наследует связь с железом и перераспределяется вместе с его гидроокислами.

### *Никель в минералах*

Никель в большей степени концентрируется в минералах окиси и гидроокиси железа и пирита. В первых содержания его изменяются от 190 до 330 г/т, составляя в среднем 260 г/т, во втором – от 130 до 220 г/т, в среднем – 170 г/т. Следующий минерал по степени концентрации никеля – каолинит. В нем содержание никеля варьирует от 100 до 230 г/т и в среднем равно 160 г/т. Гиббсит и сидерит стоят приблизительно на одном уровне (соответственно 90 и 110 г/т). В бемите содержание никеля наименьшее – 68–84 г/т, в среднем – 75 г/т. Кальцит не содержит никеля. Проанализированные минера-

Таблица 28

Распределение никеля по минералам в бокситах Южного Тимана

Минерал	Минерал в боксите, в %	В минерале, в г/т	Приходящийся на минерал, в г/т	В минерале, к % от исходного в боксите
<i>Бемитовые бокситы Северного месторождения</i>				
Бемит	49	75	37	36
Каолинит	31	160	40	38
Гематит+гётит	8	240	19	18
Кальцит	7	Не обн.	-	-
Пирит	4	170	7	7
Сидерит	1	110	1	1
Сумма	100	-	104	100
<i>Гиббситовые бокситы Верхне-Ужминского месторождения</i>				
Гиббсит	55	90	50	44
Каолинит	39	200	78	47
Гематит+гётит	6	290	17	9
Сумма	100	-	145	100
Примечание. Содержание никеля в бемитовом боксите - 100 г/т, в гиббситовом боксите - 160 г/т (см. табл. 1).				

лы полностью определяют баланс никеля в бокситах. Более 70% присутствующего в бокситах этого элемента приходится на долю глиноземсодержащих минералов (табл. 28). При этом роль минералов гидроокиси алюминия, как носителей никеля, приблизительно одинакова с каолинитом.

#### Формы никеля в бокситах

Сведения о формах нахождения никеля в бокситах крайне ограничены. Согласно данным К.Ф. Терентьевой (1959), наиболее высокие содержания никеля фиксируются в разностях, богатых хлоритами и лептохлоритами, где он присутствует в качестве изоморфной примеси. В девонских бокситах Урала никель отчетливо тяготеет к черным бокситам, содержащим повышенные количества органического вещества и пирита (Бушинский, 1971).

Для выяснения форм никеля в бокситах Южного Тимана рассмотрим его поведение при обработке бокситов 10%-ной HCl. Из табл. 8 видно, что при удалении железа из бемитовых бокситов частично удаляется и никель. При этом из железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовин в солянокислый раствор извлекается от 5 до 46%, в среднем 20% исходного содержания никеля, а из глиноземисто-железистых - от 37 до 64%, в среднем - 48%. В цементе бокситов присутствует в среднем 19% растворимого никеля, в цементе глины - 21%. В целом можно отметить, что чем больше в породе железа, тем больше в ней никеля, растворимого в HCl.

Из гиббситовых бокситов при обработке их 10%-ной HCl извлекалось в раствор 5-60%, из глины 15-48% исходного содержания никеля (см. табл. 9).

Доля растворимого никеля в среднем составляет в бокситах 36%, в глинах - 34%.

Серые (природно обеленные) бокситы содержат никеля больше, чем красные. Следовательно, в процессе озерно-болотного обеления бокситов и выноса железа в условиях восстановительной среды никель оставался мало подвижным.

Перешедший в раствор никель был либо парагенетически связан с алюминием и железом, либо кристаллохимически с железом. В минералах окиси и гидроокиси железа никель может присутствовать как в качестве изоморфной примеси, так и в виде собственной гидроокиси (Эдельштейн, Зузук, 1973).

Для определения форм связи никеля с минералами окиси и гидроокиси железа два образца лимонита обработаны 50%-ной  $\text{NH}_4\text{OH}$  при кипячении в течение 30 мин. В этих условиях гидроокись никеля должна перейти в раствор (Пешкова, Савостина, 1966), а минералы лимонита - нет. Оказалось, что с минералами лимонита связано около 75% исходного содержания никеля; остальное количество присутствовало, по-видимому, в форме собственной гидроокиси. Формированию изоструктурных окисных соединений никеля с железом предшествовали, вероятно, процессы соосаждения (Эдельштейн, Зузук, 1973; Пронина, Варенцов, 1973).

В процессе обработки железистых бокситов 10%-ной  $\text{HCl}$  оставалось в твердых остатках 70-80% исходного содержания никеля вместе с глиноземсодержащими минералами. Для того чтобы выяснить, замещает ли никель алюминий в бемите или гибbsite или же присутствует в свободной форме, обратимся к результатам последовательного растворения фракций этих минералов в кислотах (табл. 29, фиг. 27). При растворении гибbsiteа выход алюминия в раствор опережал выход никеля, в связи с чем величина отношения  $\text{Ni}$  (мгк):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (г) в твердых остатках по сравнению с исходной пробой последовательно возрастала. Следовательно, в гибbsiteовой фракции никель находится в виде соединений, труднее растворимых в соляной кислоте, чем гибbsite. Гидроокись и гидросиликаты никеля, как известно, легко разлагаются в соляной кислоте, сульфиды в ней не растворимы. Возможно, в гибbsiteе мы имеем дело с продуктом химического взаимодействия гидроокиси алюминия и гидроокиси никеля - алюминатом никеля, который труднее растворим в соляной кислоте,

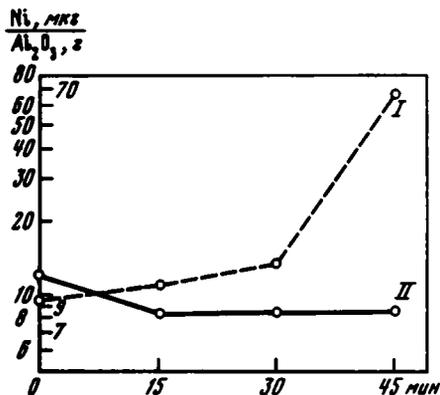
Таблица 29

Результаты последовательного растворения фракций гибbsiteа и бемита в кислотах

Время обработки, мин.	Содержание в образце				Ni, мгк $\text{Al}_2\text{O}_3$ , г
	Ni		$\text{Al}_2\text{O}_3$		
	мгк	к % от исходного содержания	г	к % от исходного содержания	
<i>Гибbsiteовая фракция; 25%-ной HCl</i>					
0	56	100	5,88	100	9,5
15	51	91	4,75	81	10,7
30	40	71	2,99	51	13,4
45	14	25	0,22	4	64,0
<i>Бемитовая фракция; 60%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>					
0	85	100	7,17	100	11,9
15	45	53	5,45	76	8,3
30	38	45	4,47	62	8,5
45	24	28	2,83	39	8,5

чем гиббсит. Ассоциация алюмината никеля с гиббситом в коре выветривания установлена И.И. Гинзбургом и И.А. Рукавишниковой (1951).

При обработке бемитовой фракции серной кислотой выход никеля в раствор на первом этапе опережал выход алюминия, поэтому величина отношения  $Ni$  (мкг):  $Al_2O_3$  (г) в твердом остатке (8,3) заметно уменьшилась в сравнении с исходной пробой (11,9). При последующем растворении в жидкую фазу переходили пропорциональные количества никеля и глинозема, в связи с чем величина никель-алюминиевого отношения в твердых остатках не менялась. В бемите никель присутствует, по-видимому, как в свободной, так и в изоморфной форме. Последняя доминирует.



Фиг. 27. Соотношения никеля и глинозема в гиббсите (I), бемите (II) и их твердых остатках после обработки кислотами

Таким образом, в гиббситовой фракции никель присутствует в виде собственных соединений, а в бемитовой в основном в качестве изоморфной примеси.

Ведущая роль в реализации изоморфной или собственноминеральной формы никеля принадлежит кристаллохимическим факторам, среди которых наиболее "жесткий" — координационное число. Как уже отмечалось, в бемите эффективное координационное число алюминия — 5,75, в гиббсите — 5,20. Поскольку катионы с большим ионным радиусом предпочтительнее входят в структуру с более высоким координационным числом (Семенов, 1957), то преимущественное накопление никеля в структуре бемита вполне объяснимо.

Ранее указывалось, что около 40% присутствующего в бокситах никеля связано с каолинитом. Для выяснения степени прочности связи никеля с этим минералом четыре образца каолинита обработано в течение 1 часа концентрированной HCl. После такой обработки весь никель остался в нерастворимом остатке, т.е. прочно связан с каолинитом. Ранее к аналогичному выводу пришли И.И. Гинзбург и Р.С. Яшина (1960). В пирите и сидерите никель находится, вероятно, в виде изоморфной примеси, чему способствует близость ионных радиусов  $Ni^{2+}$  (0,78 Å) и  $Fe^{2+}$  (0,83 Å). Не исключено также присутствие в бокситах тонкодисперсных включений собственных сульфидов никеля: миллерита, пентландита и браванта (Григорьев, Момджи, 1966).

Следовательно, формы нахождения никеля в бокситах Южного Тимана разнообразны. В бемитовых бокситах явно доминирует никель, изоморфно связанный с минералами глинозема и железа (см. табл. 13 и 14), в гиббситовых возрастает роль собственных его соединений.

### Выводы

1. Среднее содержание никеля в бокситах Северного месторождения — 100 г/т, Верхне-Ухтинского — 160 г/т. Неодинаковый уровень концентрации никеля в бокситах обусловлен различным составом пород — источников глинозема.

2. Содержание никеля в различных литологических типах бокситов уменьшается от аргиллитовидных (120 г/т) к каменистым (99 г/т), глинистым

(93 г/т) и сухаристым (86 г/т). При этом величина отношения  $Ni(г/т):Al_2O_3$  (%) остается постоянной. Таким образом, при формировании литологических разновидностей бокситов поведение никеля и алюминия было сходным.

3. Никель накапливается в глиноземисто-железистых бобовинах глин. В железисто-глиноземистых бобовинах содержание его, как правило, ниже, чем в цементирующей массе.

4. Основными носителями никеля в бокситах являются глиноземсодержащие минералы: бемит и каолинит. На долю этих минералов приходится более 75% всего никеля. Роль минералов железа, несмотря на относительно высокие концентрации в них никеля, в его распределении незначительна.

5. Формы нахождения никеля в бокситах разнообразны. В бемитовых бокситах около 80% никеля изоморфно связано с минералами глинозема и железа; остальное количество присутствует в виде собственных соединений. В гиббситовых бокситах доля собственных соединений никеля возрастает до 33%, что обусловлено прежде всего ограниченной изоморфной емкостью гиббсита.

## УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ ТИТАНА И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БОКСИТАХ

Многие генетические аспекты южнотиманских бокситов до сих пор являются предметом дискуссии. Наиболее оживленно обсуждаются вопросы о первоисточнике бокситообразующих компонентов, форме их переноса и роли вторичных процессов в бокситообразовании. Решению этих вопросов должно способствовать изучение малых элементов, поскольку в бокситорудном процессе они являются постоянными спутниками алюминия (Ронов, Мигдисов, 1965).

### ИСТОЧНИКИ ТИТАНА И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БОКСИТАХ

По поводу источника глинозема и сопутствующих ему элементов для бокситов Южного Тимана высказано несколько точек зрения. Согласно одной из них (Гимпельсон, Корженевская, 1969), это были коры выветривания метаморфических сланцев фундамента, согласно другой (Кочетков, Плякин, 1969), — коры выветривания основных эффузивов франского яруса. Большинство геологов (Орлова, 1960; Горбачев, Крылов, 1968; Гуляницкий, 1969; Демина, 1971а; Беляев 1974) первоисточник глинозема видят в корях выветривания глинисто-карбонатных пород нижнего фанена и их делювиальных продуктах.

Возможность использования геохимической информации для определения источников сноса бокситового материала стала очевидной благодаря исследованиям Н.А. Лисицыной и М.В. Пастуховой (1970). Авторы путем сравнения спектров малых элементов в материнских и выветрелых породах установили, что количественные соотношения между элементами наследуются от материнской породы корой выветривания и сохраняются в перестроенных продуктах, в том числе и в бокситах. Следовательно, если геохимические спектры двух (или трех) исходных пород различны, то должны различаться и спектры перестроенных бокситов.

Этот же вопрос, но более широко, ставит и Г.И. Бушинский (1970, 1975). Так как бокситы представляют концентраты элементов-гидролизатов, то анализы на эти элементы можно использовать как для выяснения источников сноса бокситового материала, так и при геохимических поисках других руд. Этот метод поисков залежей элементов-гидролизатов может быть особенно эффективным в плохо обнаженных районах.

Из предполагаемых материнских пород бокситов Южного Тимана нами изучены глинистые сланцы очпарминской свиты (Южный Тиман), базальтоиды франского яруса (Средний Тиман) и карбонатно-глинистые породы нижнего фанена (Южный Тиман). Образцы этих пород авторам любезно предоставили В.Г. Гецен, В.А. Цыганко (Институт геологии Коми ФАН СССР) и А.М. Плякин (Ухтинское ТГУ). Из полученных анализов следует, что метаморфические сланцы по химическому составу весьма близки к норме для осадочных образований (табл. 30, 31). Карбонатно-глинистые породы нижнего фанена несколько отличаются от этих сланцев повышенными содержаниями титана, скандия, циркония и дефицитом кремния и бериллия. Что касается базальтоидов, то они вполне сопоставимы со своими мировыми аналогами и превосходят их лишь по содержанию циркония.

Таблица 30

Содержание породообразующих компонентов в породах - возможных источниках глинозема, вес. %

Компонент	Мегаморфические сланцы очпарминской свиты (11)		Карбонатно-глинистые породы фаменского яруса (13)		Базальты франского яруса (18)	
	От - до	Среднее	От - до	Среднее	От - до	Среднее
SiO <sub>2</sub>	50,84-64,58	58,87	33,98-57,32	46,27	43,70-54,28	46,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,60-21,92	18,13	10,15-29,60	18,45	12,93-15,56	14,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,44- 8,82	7,26	2,93- 7,64	5,82	5,71- 13,05	10,87
TiO <sub>2</sub>	0,62- 1,30	0,87	0,92- 2,01	1,28	1,40- 1,94	1,72
П.п.п.	3,02-11,88	5,58	6,92-22,72	9,24	1,28- 1,84	1,64

Примечание. В скобках - число анализов.

Таблица 31

Содержание малых элементов в породах - возможных источниках глинозема, г/г

Элемент	Породы очпарминской свиты (11)		Карбонатно-глинистые породы фаменского яруса (13)	
	От - до	Среднее	От - до	Среднее
Be	1,6-5,6	3,1	1,0-3,1	1,9
Sc	13-24	17	18-40	28
V	91-230	150	44-160	110
Cr	65-95	80	90-160	120
Ni	55-100	79	69-170	110
Ga	23-37	30	18-48	31
Zr	200-300	240	200-300	260

Таблица 31 (окончание)

Элемент	Осадочные породы, по Виноградову (1962)	Базальты франского яруса (10)		Основные породы, по Виноградову (1962)
		От - до	Среднее	
Be	3	0-0,5	0,2	0,4
Sc	10	16-28	20	24
V	130	140-370	260	200
Cr	100	160-260	220	200
Ni	95	130-350	180	160
Ga	30	17-27	22	18
Zr	200	190-230	200	100

Примечание. В скобках - число анализов.

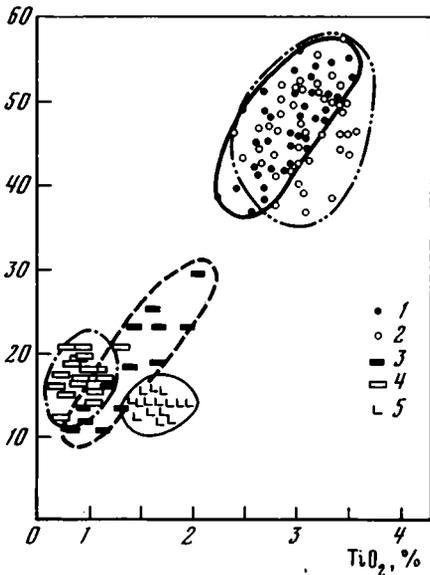
$Al_2O_3, \%$ 

Диаграмма  $TiO_2 - Al_2O_3$ . На диаграмме четко обособляются, с одной стороны, поля распространения бокситов, а с другой, — поля предполагаемых материнских пород (фиг. 28). Последние локализованы отдельно друг от друга, хотя и несколько перекрываются. При этом карбонатно-глинистые отложения расположены в промежутке между базальтоидами и сланцами. Бемитовые бокситы Северного и гиббситовые бокситы Верхне-Ухтинского месторождений по величине титанового модуля сходны, в связи с чем их поля почти совпадают полностью. Но величина отношения  $TiO_2(\%): Al_2O_3(\%)$  в бокситах (0,059) точно соответствует этой величине в карбонатно-глинистых породах (0,061). Поэтому контур бокситов служит как бы продолжением контура карбонатно-глинистых пород.

Метаморфические сланцы докембрия и базальтоиды франского яруса по величине титанового модуля (соответственно 0,048 и 0,12 в среднем) заметно отличаются от бокситов.

Диаграмма  $Cr - Be$  напоминает предыдущую лишь по расположению пород — возможных источников глинозема (фиг. 29). Поля бемитовых и гиббситовых бокситов четко обособлены друг от друга, хотя и частично перекрываются. Поле распространения бемитовых бокситов в значительной мере совпадает с полем карбонатно-глинистых отложений и одновременно является его продолжением. Фигуративные точки гиббситовых бокситов попадают, с одной стороны, в область расположения карбонатно-глинистых пород, а с другой, — в область базальтоидов. Перекрытие бокситов с последними происходит за счет пониженных содержаний бериллия в некоторых образцах бокситов при обычном или даже более высоком уровне концентраций хрома.

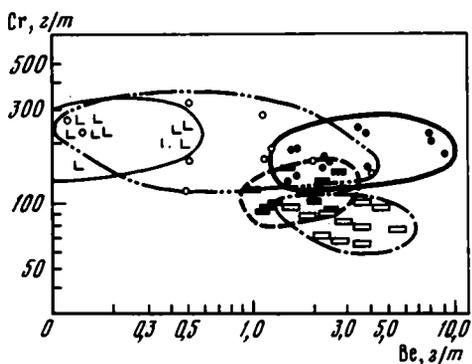
На диаграмме  $Sc - Ni$  поля бемитовых и гиббситовых бокситов в основном совпадают и при этом перекрывают поле распространения карбонатно-глинистых отложений (фиг. 30). Эти отложения в свою очередь частично перекрываются с метаморфическими сланцами и по содержанию никеля стоят между сланцами и базальтоидами. Однако от тех и других они отличаются более высокими концентрациями скандия.

Диаграмма  $Zr - V$  отличается необычным размещением предполагаемых материнских пород (фиг. 31). По содержанию циркония эти породы близки, а по содержанию ванадия карбонатно-глинистые отложения заметно уступают метаморфическим сланцам и особенно базальтоидам, поэтому относительно этих пород они смещены влево. Поля распространения бемитовых и гиббситовых бокситов перекрываются. В то же время по соотношению циркония и ванадия

Фиг. 28. Диаграмма соотношений  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в бокситах и породах — возможных источниках глинозема

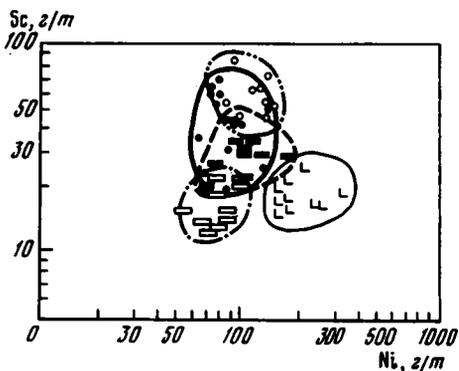
1 — бемитовые бокситы Северного месторождения; 2 — гиббситовые бокситы Верхне-Ухтинского месторождения; 3 — карбонатно-глинистые отложения нижнего фамена; 4 — метаморфические сланцы докембрия; 5 — базальтоиды франского яруса

Для сравнения содержаний химических элементов в бокситах и породах — возможных источниках глинозема — использованы парные корреляционные диаграммы. Во избежание возможных погрешностей мы опирались на образцы заведомо первичных бокситов, т.е. неизмененных более поздними процессами обеления и каолинизации.



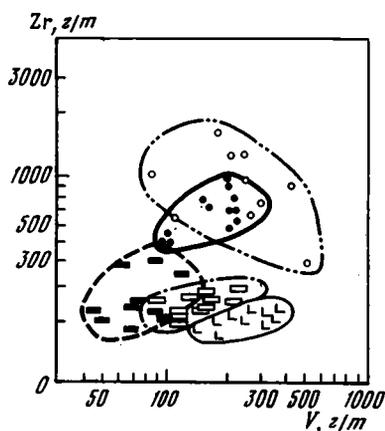
Фиг. 29. Диаграмма соотношений Cr и Be в бокситах и породах – возможных источниках глинозема

Условные обозначения см. на фиг. 28



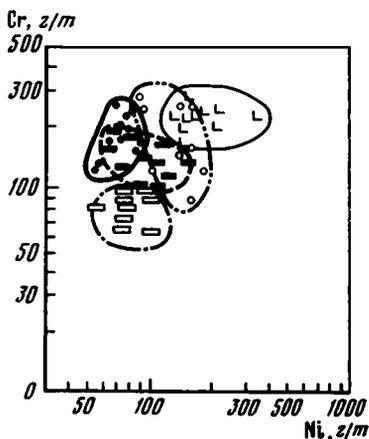
Фиг. 30. Диаграмма соотношений Sc и Ni в бокситах и породах – возможных источниках глинозема

Условные обозначения см. на фиг. 28



Фиг. 31. Диаграмма соотношений Zr и V в бокситах и породах – возможных источниках глинозема

Условные обозначения см. на фиг. 28



Фиг. 32. Диаграмма соотношений Cr и Ni в бокситах и породах – возможных источниках глинозема

Условные обозначения см. на фиг. 28

бокситы аналогичны карбонатно-глинистым отложениям, в связи с чем контуры этих пород лежат на одной прямой.

На диаграмме Cr-Ni концентрационные поля бемитовых и гиббситовых бокситов расположены в основном отдельно друг от друга (фиг. 32). Поле гиббситовых бокситов в равной степени перекрывает поля карбонатно-глинистых пород и основных эффузивов. Контур бемитовых бокситов совпадает с контуром карбонатно-глинистых отложений. Последние расположены между полями метаморфических сланцев и базальтоидов.

Анализ диаграмм сравнительного содержания пар элементов приводит к выводу о несомненном родстве бемитовых бокситов Северного месторождения с карбонатно-глинистыми отложениями верхнего девона. Их концентрационные поля на всех диаграммах либо перекрываются, либо лежат на одной пря-

мой. Следовательно, эти два комплекса пород характеризуются одинаковыми или близкими геохимическими спектрами.

Генетическая связь гиббситовых бокситов Верхне-Ухтинского месторождения с карбонатно-глинистыми отложениями также не подлежит сомнению. Однако по содержанию бериллия и никеля бокситы тяготеют и к базальтам. Поэтому не исключена возможность участия в их образовании продуктов выветривания базальтоидов франского яруса.

Что касается метаморфических сланцев, то их непосредственное участие в формировании бокситов противоречит геохимическим данным. Не согласуется оно и с общегеологическими фактами. Во-первых, бокситы отделены от ближайших кор выветривания на сланцах весьма значительными расстояниями (50–70 км). Поэтому рассматривать их в качестве источника глинозема – значит вступить в явное противоречие с ныне хорошо известным положением о малой дальности переноса бокситового материала из коры выветривания в промышленные залежи бокситов (Бушинский, 1964а,б). Кроме того, как отмечает Ю.К. Крылов, невозможно объяснить перенос бокситового материала в Пузлинскую и Зеленецкую впадины, отделенные в период бокситонакопления от выходов кристаллического фундамента Черским и Тимшерокым поднятиями. Метаморфические сланцы фундамента наряду с магматогенными образованиями служили, скорее всего, исходной породой для терригенной составляющей карбонатно-глинистых отложений верхнего девона (Демина, 1971а; Закруткин, Швецова, 1974).

Таким образом, основным источником глинозема, титана и малых элементов в бокситах Южного Тимана были коры выветривания карбонатно-глинистых пород верхнего девона. Дополнительным источником этих элементов в гиббситовых бокситах Верхне-Ухтинского месторождения могли быть продукты выветривания базальтоидов франского яруса.

### ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ БОКСИТОВ

Большинство геологов рассматривают происхождение южнотиманских бокситов с позиции латеритно-осадочной кластогенной теории. Хемогенной гипотезе (Орлова, 1960; Гуляницкий, 1969; Кривцов, 1973) противоречит широкое развитие обломочных структур в бокситах и бокситоносных породах. Однако представления сторонников кластогенной теории неодинаковы. Одни авторы (Горбачев, Крылов, 1968; Демина, 1971а) первое место отводят переотложению готовых латеритных бокситов, другие считают, что бокситы образуются из смешанного глиноземисто-алюмосиликатного (Закруткин, Тюрина, 1972; Кочетков, Яхнин, 1973) или алюмосиликатно-глиноземистого (Беляев, 1974) материала путем его дальнейшей десиликфикации или бокситизации.

По нашим представлениям формирование бокситов Южного Тимана осуществлялось в два основных этапа: 1) переотложение водой продуктов разных зон латеритной коры выветривания в карстовые и эрозионные депрессии в форме тонких суспензий и обломков разной размерности и 2) вторичная бокситизация этого материала путем дальнейшей его латеритизации или диагенеза. Процесс вторичной бокситизации совершался в суходольных карстовых и карстово-эрозионных депрессиях при нисходящей фильтрации атмосферных осадков (латеритизация) и в озерно-болотных водоемах путем диффузии кремнезема из осадка в придонную воду и удаления его проточными водами (диагенетическая бокситизация, по Бушинскому).

В зависимости от условий вторичной бокситизации сформировались два генетических типа отложений и в каждом из них свой генетический ряд пород. Карстово-делювиальный тип отложений – преимущественно красноцветный, в нем породы составляют такой ряд: глины смешанного состава – глины бок-

Таблица 32

Распределение химических элементов в бокситоносной пачке карстово-делювиального типа

Порода и число анализов	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		TiO <sub>2</sub>	
		1	2	1	2	1	2	1	2
Боксит каменистый (5)	2,56	48,88	1251,33	8,84	226,30	16,18	414,21	2,66	69,10
Боксит сухаристый (4)	2,24	46,83	1048,99	10,63	238,11	18,42	412,60	2,83	63,69
Боксит глинистый (6)	2,27	45,20	1026,04	18,70	424,49	14,82	336,41	2,79	63,33
Глина бокситистая (7)	2,25	40,83	918,68	28,04	630,90	14,27	321,01	2,26	50,85
Глина смешанного состава (8)	2,57	34,80	894,36	36,75	944,47	10,11	259,83	1,96	50,37

Таблица 32 (окончание)

Порода и число анализов	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Zr		Ga		Sc		Cr		V		Be		Ni	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Боксит каменистый (5)	2,56	650	1,664	68	0,174	55	0,141	180	0,461	200	0,512	6,7	0,0170	99	0,253
Боксит сухаристый (4)	2,24	610	1,366	59	0,132	46	0,103	160	0,358	200	0,448	3,4	0,0076	86	0,193
Боксит глинистый (6)	2,87	620	1,407	54	0,126	40	0,091	180	0,409	180	0,409	2,6	0,0059	93	0,211
Глина бокситистая (7)	2,25	490	1,102	48	0,108	40	0,090	160	0,360	180	0,405	4,8	0,0108	120	0,270
Глина смешанного состава (8)	2,57	470	1,21	46	0,118	43	0,111	160	0,411	180	0,463	4,6	0,0118	110	0,283

Таблица 33

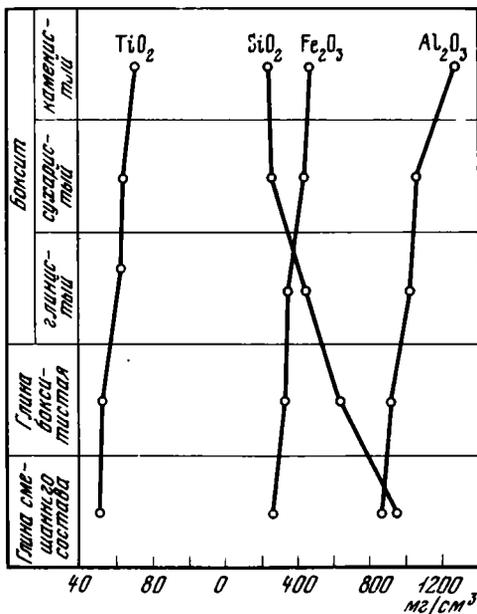
Распределение химических элементов в бокситоносной пачке озерно-болотного типа

Порода и число анализов	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		TiO <sub>2</sub>	
		1	2	1	2	1	2	1	2
Боксит аргиллитовидный (14)	2,20	55,07	1211,54	19,62	431,64	3,61	79,42	3,07	67,54
Боксит глинистый (5)	2,03	47,92	972,78	22,29	452,45	3,85	78,19	3,09	62,82
Глина бокситистая (6)	1,95	45,79	892,91	28,03	546,58	4,06	79,17	2,84	55,38
Глина смешанного состава (6)	2,52	36,11	909,97	37,70	950,00	6,87	173,12	2,32	60,19

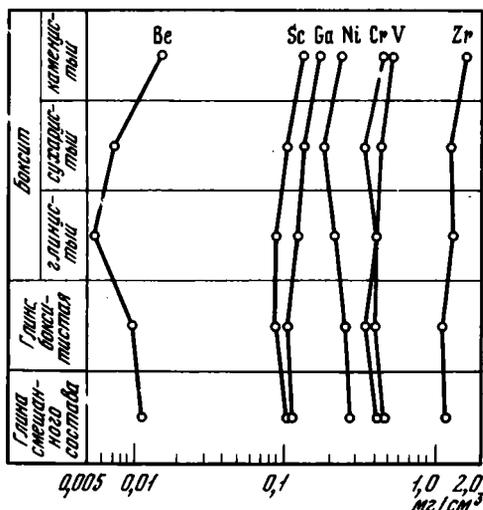
Таблица 33 (окончание)

Порода и число анализов	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Zr		Ga		Sc		Cr		V		Be		Ni	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Боксит аргиллитовидный (14)	2,20	760	1,670	67	0,147	57	0,125	250	0,550	250	0,550	3,9	0,0086	120	0,264
Боксит глинистый (5)	2,03	640	1,299	60	0,122	56	0,114	200	0,406	170	0,345	4,0	0,0081	120	0,244
Глина бокситистая (6)	1,95	560	1,092	50	0,097	50	0,097	190	0,370	150	0,293	3,8	0,0074	130	0,254
Глина смешанного состава (6)	2,52	500	1,260	50	0,126	49	0,123	150	0,378	120	0,302	3,5	0,0088	150	0,378

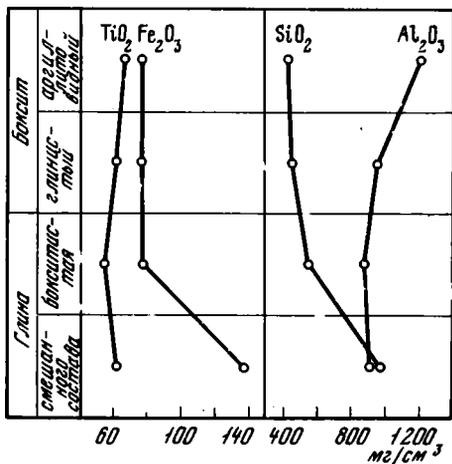
Примечание. Основные элементы: 1 - в процентах; 2 - мг/см<sup>3</sup>; малые элементы: 1 - г/т, 2 - мг/см<sup>3</sup>.



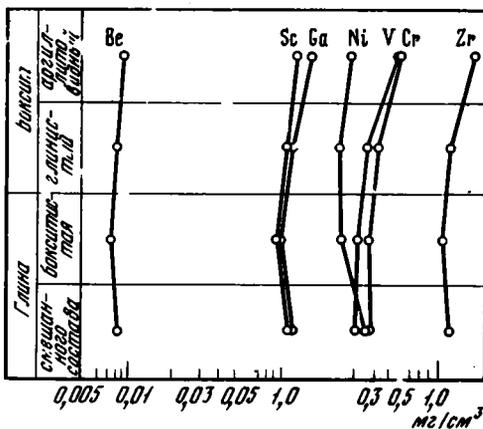
Фиг. 33. Распределение окислов в бокситах и бокситоносных отложениях карстово-делювиального типа



Фиг. 34. Распределение малых элементов в бокситах и бокситоносных отложениях карстово-делювиального типа



Фиг. 35. Распределение окислов в бокситах и бокситоносных отложениях озерно-болотного типа



Фиг. 36. Распределение малых элементов в бокситах и бокситоносных отложениях озерно-болотного типа

ситистые – бокситы глинистые – бокситы сухаристые – бокситы каменистые. Озерно-болотный тип отложений – сероцветный, в нем иной ряд пород: глины смешанного состава – глины бокситистые – бокситы глинистые – бокситы аргиллитовидные.

На фоне вторичной бокситизации происходило постепенное превращение первично-обломочных структур в бобово-обломочные и обломочно-бобовые. Повышение роли бобовых структур параллельно с изменением химического состава

пород в сторону их обогащения глиноземом свидетельствует о процессах перераспределения вещества. Особенно широко эти процессы проявились в конкреционных телах каменистых бокситов, которые формировались среди линз более рыхлых глинистых и суларистых разностей.

Поведение химических элементов при формировании бокситов изучалось изоволюметрическим методом. Этот метод уже прочно вошел в практику геохимических исследований кор выветривания (Михайлов, 1958, 1966; Лисицына, 1965, 1968; и др.) и бокситов (Лисицына, Пастухова, 1970; Пастухова, 1972). Применить его к бокситам Южного Тимана позволяет, с одной стороны, хорошая сохранность первичной обломочной структуры во всех типах бокситовых пород, а с другой, — сходство вторичной бокситизации с латеритными выветриванием.

Средние содержания изученных компонентов (в % и в  $\text{мг/см}^3$ ) для каждого типа пород приведены в табл. 32 и 33 и на фиг. 33–36. Эти данные показывают степень подвижности, выноса и накопления химических элементов. При образовании каменистых аргиллитовидных и отчасти суларистых бокситов химические элементы подвергались не только выносу и накоплению, но и перераспределению, что выразилось в образовании бобовин и бокситовых оболочек на обломках.

Рассмотрим поведение химических элементов при формировании карстово-делювиальных и озеро-болотных бокситов более подробно.

### Накопление элементов в бокситах и бокситоносных отложениях карстово-делювиального типа

*Поведение главных элементов.* Как видно из табл. 32 и фиг. 33, из главных элементов подвижен только кремний. При разложении исходной глины смешанного состава в конце первой стадии выветривания, т.е. при образовании суларистого боксита, вынесено 75% кремнезема. При этом наиболее интенсивно он выносился на ранней стадии при переходе глины смешанного состава в глину бокситистую. Алюминий при формировании бокситов не выносился. Более того, среднее содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в единице объема глинистого боксита равно  $1026 \text{ мг/см}^3$ , а исходной породы значительно меньше —  $894 \text{ мг/см}^3$ . Сказанное в равной степени относится к железу и титану, которые к моменту образования суларистых бокситов характеризовались не только относительным, но и абсолютным накоплением. Такая же закономерность установлена и в карстовых бокситах Тургайского прогиба (Лисицына, Пастухова, 1970). Абсолютное обогащение алюминием, железом и титаном бокситов по сравнению с глинами объясняется привнесом этих элементов и, возможно, небольшим уплотнением пород. Наряду с этим происходило и перераспределение аломогелей, образование железисто-глиноземистых оболочек вокруг обломков и т.д.

После образования суларистых бокситов вынос кремнезема продолжался, но менее интенсивно. Ведущую роль стали играть процессы перераспределения алюминия, железа и титана. Для оценки степени концентрации этих элементов при формировании конкреций каменистых бокситов среди суларистых разностей вычислены по абсолютным количествам коэффициенты концентрации. Наиболее интенсивно стягивался алюминий ( $K_{\text{Al}} = 1,2$ ), затем титан ( $K_{\text{Ti}} = 1,1$ ) и, наконец, железо ( $K_{\text{Fe}} = 1,0$ ). Если желваки каменистого боксита формировались в глинистом боксите, то наблюдается следующий ряд:  $\text{Al}(1,2) = \text{Fe}(1,2) > \text{Ti}(1,1)$ .

*Поведение малых элементов.* Наиболее подвижный из малых элементов бериллий. В единице объема исходной глины смешанного состава его содержание равно  $0,0118 \text{ мг/см}^3$  (см. табл. 32). На первом этапе при формировании бокситистых глин содержание бериллия уменьшается незначительно (до  $0,0108 \text{ мг/см}^3$ ). Более существенный его вынос (около 50%) был отмечен в процессе преобразования бокситистых глин, а затем прекратился.

Никель – малоподвижный элемент. Он слабо выносился при разложении глины смешанного состава и слабо накапливался в процессе формирования бокситов. Суммарный вынос Ni – 32%.

Цирконий, галлий, скандий, хром и ванадий – устойчивые элементы. В незначительном количестве (8–18%) они выносились на первом этапе превращения глины смешанного состава в глину бокситистую, что хорошо видно по перегибу кривых (см. фиг. 34). При формировании бокситов вынос этих элементов прекратился, происходило их постепенное накопление как в относительных, так и в абсолютных количествах.

На стадии перераспределения все редкие элементы активно концентрировались в конкрециях каменистых бокситов. Там, где каменистые бокситы образовались среди сухаристых разновидностей, по степени концентрации элементы составляют следующий ряд:  $Be(2,2) > Sc(1,4) > Ga(1,3) = Cr(1,3) = Ni(1,3) > Zr(1,2) > V(1,1)$ . Ряд существенно не меняется, если вмещающей породой является глинистый боксит:  $Be(2,8) > Sc(1,6) > Ga(1,4) = Zr(1,2) = V(1,2) = Ni(1,2) > Cr(1,1)$ .

Оценивая степень концентрирования тех или иных элементов в каменистых бокситах, необходимо учитывать, что они в отличие от других разновидностей бокситовых пород содержат иногда до 40% терригенных бобовин железисто-глиноземистого состава, которые "приносили" с собой ряд малых элементов, а также алюминий, железо и титан. Поэтому довольно резкое возрастание содержания элементов от сухаристого боксита к каменистому обусловлено не только их концентрированием в процессе вторичной бокситизации, но и механическим "привнесом" в осадок вместе с терригенными бобовинами.

Таким образом, при формировании бокситов карстово-делювиального типа разные элементы в разной степени выносятся и накапливаются. Вынос элементов характеризуют коэффициенты их устойчивости ( $k$ ) представляющие собой отношение средних содержаний элементов в боксите к содержанию в исходной. Сравнивая коэффициенты устойчивости элементов, можно составить ряд их подвижности:  $Si(0,25) > Be(0,50) > Ni(0,68) > Sc(0,83) > Cr(0,87) > V(0,88) > Zr(0,91) > Ga(0,92) > Al(1,17) > Ti(1,26) > Fe(1,59)$ ; подвижность элементов в этом ряду уменьшается слева направо. Наиболее подвижен кремний, малоподвижны бериллий, никель, устойчивы скандий, хром, ванадий, цирконий, галлий, алюминий, титан и окисное железо.

### Накопление элементов в бокситах и бокситоносных отложениях озерно-болотного типа

*Поведение главных элементов.* При формировании бокситов озерно-болотного типа наряду с кремнием выносилось и железо (см. табл. 33, фиг. 35). Так, в глине смешанного состава присутствует 6,87% или 173,12 мг/см<sup>3</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в бокситистой глине уменьшается до (4,06%) или (79,17 мг/см<sup>3</sup>) соответственно. В бокситах содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в весовых процентах немного понижаются, а в абсолютном выражении остаются примерно на том же уровне. Это свидетельствует о фактическом прекращении выноса железа. Кремнезем продолжал вымываться вплоть до формирования аргиллитовидных бокситов. Алюминий и титан незначительно выносились только при разложении глин смешанного состава, в основном же они накапливались.

*Поведение малых элементов.* Из малых элементов относительно подвижен только никель (см. табл. 33, фиг. 36). В исходных глинах его содержание равно 150 г/т, что в пересчете на количество вещества в единице объема составит 0,378 мг/см<sup>3</sup>. В бокситистой глине содержание никеля достигало 0,254 мг/см<sup>3</sup> и продолжало уменьшаться в процессе образования глинистых бокситов. В дальнейшем вынос его прекратился. Суммарный вынос никеля около 35% от исходного количества.

Цирконий, галлий, скандий, хром и ванадий, если и выносятся, то в незначительных количествах (10–20%) на ранней стадии при разложении глин

Таблица 34

Относительная подвижность элементов при бокситизации глин смешанного состава в карсте и в озерно-болотном водоеме

Условия бокситизации	Легкоподвижные элементы	Подвижные	Малоподвижные	Устойчивые						
	Коэффициенты устойчивости									
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
В карсте - окислительные	Si		Be		Ni		Cr, V	Ga	Fe	Ti, Al
В озерно-болотном водоеме - восстановительные			Fe, Si,		Ni	Ga, Sc, Be, Zr		Ti	Al	V, Cr

смешанного состава. В основном же это устойчивые элементы; в бокситах они накапливаются и перераспределяются. Наиболее активно перераспределяется ванадий, галлий, цирконий и хром (см. фиг. 36), поэтому в аутигенных бокситах аргиллитовидного боксита эти элементы по сравнению с другими содержатся в повышенных количествах (см. табл. 4).

Как видно при формировании бокситов озерно-болотного типа, все элементы в разной степени выносились и накапливались. Взяв за основу коэффициенты их устойчивости, составим ряд подвижности (возрастает справа налево):  $Fe(0,45) > Si(0,48) > Ni(0,65) > Ga(0,77) > Sc(0,78) > Be(0,84) > Zr(0,87) > Ti(0,92) > V(0,97) > Cr(0,98) = Al(0,98)$ . Наиболее подвижны железо и кремний, менее подвижен никель, устойчивы галлий, скандий, бериллий, цирконий, титан, ванадий, хром и алюминий.

Сравнивая приведенные значения с коэффициентами устойчивости тех же элементов в отложениях карстово-делювиального типа (табл. 34), можно видеть, что часть из них резко меняет свою подвижность. Это прежде всего железо, кремний и бериллий. Железо при формировании карстово-делювиальных бокситов ведет себя как устойчивый элемент, здесь же оно наиболее подвижно. Растворимость железа, а значит и подвижность, как известно, зависят от его валентности, которая зависит от окислительно-восстановительного потенциала среды. Следовательно, господство восстановительной обстановки в озерно-болотных водоемах - основная причина подвижности и выноса железа.

Подвижность кремния изменяется в обратном порядке. Он активно выносится при формировании карстово-делювиальных бокситов и более устойчив в озерно-болотных. Вынос кремния прежде всего зависит от условий дренажа, который в свою очередь определяет интенсивность бокситизации и состав конечных продуктов. Преимущества латеритизации материала в карсте сравнительно с его диагенетической бокситизацией очевидны. В процессе карстообразования создавались условия, способствовавшие повышенной циркуляции вод (значит, и выносу кремния), а обломочные породы, выполняющие карстовые воронки, представляли собой рыхлую, легко проницаемую массу. Отсюда и качество бокситов карстово-делювиального типа более высокое, чем озерно-болотных.

Менее понятно поведение бериллия. При латеритизации глин смешанного состава в карсте бериллий довольно интенсивно выносится, а при диагенетической бокситизации преимущественно накапливается. Объяснить такую разницу

в поведении элемента без дополнительных исследований затруднительно. Не исключено, что устойчивости бериллия способствует сорбция его органическим веществом, в присутствии которого происходила диагенетическая бокситизация.

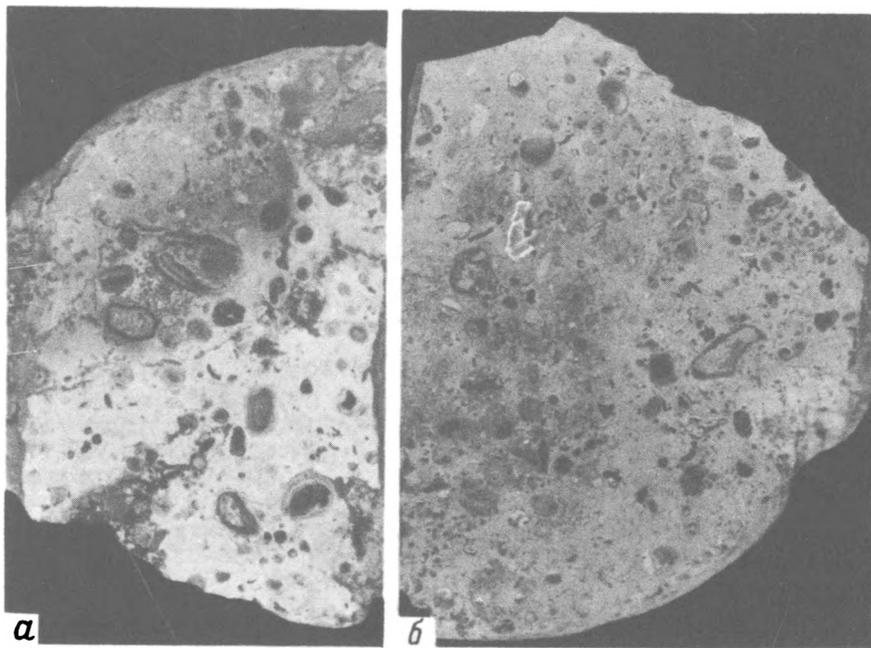
Поведение алюминия, титана и других элементов-гидролизатов мало зависит от условий бокситизации. Эти элементы незначительно выносятся при разложении глин смешанного состава, а в основном же накапливаются в бокситах и активно в них перераспределяются.

Динамика выноса всех рассмотренных элементов, несмотря на различную их подвижность, обладает общими чертами, которые состоят в том, что большинство элементов наиболее энергично выносятся на ранней стадии при разложении исходных глин смешанного состава. Позднее, при формировании бокситов роль элементов-гидролизатов в выносимом комплексе сокращается до минимума, а главное место принадлежит кремнию. Важно отметить, что такая же особенность динамики выноса элементов свойственна и латеритным корам выветривания (Лисицына, 1973).

Таким образом, процессы преобразования смешанного материала в карсте и в озерно-болотном водоеме имеют определенные черты сходства с процессами выноса и перераспределения вещества в латеритных корках выветривания. Это в свою очередь еще одно доказательство ведущей роли вторичной бокситизации в происхождении южнотиманских бокситов.

### Влияние процессов обеления и каолинизации на распределение титана и малых элементов в бокситах

Процессы обеления и каолинизации сыграли большую роль в формировании современного облика бокситов, их химического и минерального состава. По характеру и последовательности (возрасту) проявления они подразделяются на диагенетические и эпигенетические.



Фиг. 37. Каменистый боксит

*а* – затронутый процессом природного обеления; в обеленных участках боксита сохраняется первичная структура породы; *б* – превращенный процессами ресификации в белую боксиглину с реликтовой обломочно-бобовой структурой. Нат. вел.

Диagenетическое обеление бокситовых пород приурочено, как правило, к нижней и средней частям залежей и связано с разложением тонкорассеянного органического вещества. В результате этого процесса породы приобретают характерную пятнистую окраску, обусловленную неравномерным распределением окислов железа.

В верхних частях разрезов обеление обычно имеет вид полос и пятен секущих элементы первичных (обломочных) и вторичных бобовых структур бокситов и вдоль трещин. Такому обелению подвергались уже готовые бокситы, следовательно, оно имело место в эпигенетическую стадию. В процессе природного обеления нередко сохраняются, а иногда и подчеркиваются реликтовые структуры бокситов – обломочные, бобово-обломочные и бобовые, что без труда позволяет восстановить первоначально литологический облик пород (фиг. 37, а).

Каолинитизация бокситов наиболее отчетливо проявляется в местах, где происходило эпигенетическое обеление. Причина ее – способность кремнезема, содержавшегося в растворах, фильтровавшихся сверху через толщу бокситовых пород, соединяться с глиноземом в каолинит. Поэтому разубоживание боксита каолинитом наблюдается в основном в верхней части залежей, где порода нередко состоит из почти чистого каолинита. Первичные структуры бокситов при этом почти полностью "стираются", а сохранность вторичных структур зависит от интенсивности процесса (фиг. 37, б).

Для количественной оценки миграции химических элементов, происшедшей при вторичных изменениях, изучались белые и красные участки из одного штупа пятнистых бокситов, а также образцы из средней неизменной и верхней каолинизированной зон залежей.

Благодаря относительно хорошей сохранности первичной структуры в измененных участках оказалось возможным вслед за М.В. Пастуховой (1972) воспользоваться изоволюметрическим методом, т.е. рассчитать содержания элементов в единице объема исходной и измененной породы ( $\text{мг}/\text{см}^3$ ) и таким образом определить количество вынесенного и привнесенного вещества.

Таблица 35

Содержание основных компонентов в красных и белых участках пятнистых бокситов

Обр., №	Участок штупа	Объемный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$				$\text{SiO}_2$	
			Содержание		Разность, $\text{мг}/\text{см}^3$	Вынос, привнос, %	Содержание	
			%	$\text{мг}/\text{см}^3$			%	$\text{мг}/\text{см}^3$
1	Красный	2,18	43,29	943,72			19,40	422,92
	Белый	1,94	47,92	929,65			-14,07	1,6
2	Красный	1,86	54,22	1008,49			12,92	240,31
	Белый	1,47	60,53	889,79			-118,70	12
3	Красный	1,71	43,22	739,06			11,68	199,73
	Белый	1,65	59,21	976,96			+237,90	32
4	Красный	1,70	45,25	769,25			7,76	131,92
	Белый	1,64	65,81	1079,28			+310,03	40
5	Красный	1,70	59,96	1019,66			8,83	150,11
	Белый	1,65	68,65	1132,72			+113,06	11
6	Красный	2,25	58,48	1315,80			9,64	216,90
	Белый	1,60	60,96	975,36			-340,44	26
7	Красный	2,30	46,57	1071,11			15,20	349,60
	Белый	1,63	57,54	936,44			-134,67	12

## ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЕ ОБЕЛЕНИЕ БОКСИТОВЫХ ПОРОД

*Поведение главных элементов.* Как видно из табл. 35, в процессе диагенетического обеления выносилось 75–98% железа от содержания в красном боксиде. Алюминий, кремний и титан при обелении в одних случаях выносились, в других – накапливались. Причина выноса железа состоит в подвижности его закисных соединений и в проточности вод. Очевидно, воды, действовавшие на бокситы при разложении органического вещества, приобретали восстановительную реакцию, способствуя восстановлению окисного железа в закисное и его миграции за пределы залежи.

Алюминий и кремний способны находиться совместно в растворе только при  $pH < 4$  и  $> 10$  (Бронева, Михайлов, 1971). В диапазоне  $pH = 4-10$  происходит непропорциональное соосаждение этих элементов с образованием аморфных гидроокислов или каолинита.

Титан – наименее подвижный элемент в бокситах. Двуокись титана гидролизуется и выпадает в осадок при нейтрализации кислых растворов титановых солей при  $pH = 2,1-2,3$  (Яковлева, 1958). Для зоны гипергенеза такие величины не характерны, поэтому причина подвижности титана скорее всего связана с его поливалентностью. В сильно восстановительной среде при  $Eh = 300$  мв и  $pH < 4$   $Ti^{4+}$  способен редуцироваться до  $Ti^{3+}$ , обладающего значительно большей подвижностью (Carroll, 1960). Вынос титана из бокситов наряду с железом под влиянием восстановительных условий среды показан Н.А. Лисицкой и М.В. Пастуховой (1963а). Некоторые данные о его подвижности в присутствии органического вещества известны из работ М.Н. Яковлевой (1958), Г.И. Бушинского (1958, 1963), Ю.К. Горещкого (1960), А.А. Мигдисова (1963). Таким образом, миграция титана может осуществляться только в кислой, сильно восстановительной обстановке. Слабо восстановительные условия переводят в подвижное состояние только железо, но не титан. Поэтому маложелезистые бокситы в большинстве случаев обогащены титаном за счет выноса железа.

Принимая во внимание все изложенное, приходим к выводу, что совместная миграция алюминия, кремния и титана при обелении бокситов происходила в кислой ( $pH < 4$ ) сильно восстановительной среде. Такая среда, очевидно,

SiO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				TiO <sub>2</sub>			
Раз- ность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %	Содержание		Раз- ность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, прив- нос, %	Содержание		Раз- ность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, прив- нос, %
		%	мг/см <sup>3</sup>			%	мг/см <sup>3</sup>		
		11,61	253,10			3,46	75,43		
-21,73	5,2	2,42	46,95	-206,15	81	3,90	75,66	+0,23	0,3
		3,38	62,87			3,0	55,80		
-61,56	26	1,01	14,85	-48,02	76	2,79	39,69	-16,11	29
		29,37	502,23			3,06	52,37		
+43,05	21	0,50	8,25	-493,98	98	3,96	65,34	+12,97	25
		27,62	469,54			3,10	52,70		
+153,04	40	0,62	10,17	-459,37	97	4,76	78,06	+25,36	48
		2,83	48,11			3,60	61,20		
-105,89	71	0,72	11,88	-36,23	75	4,06	66,99	+5,79	9
		9,80	220,50			3,24	79,90		
-78,02	36	1,01	16,16	-204,34	93	3,23	51,68	-21,22	29
		17,09	393,07			3,62	83,26		
-133,79	38	1,24	20,21	-372,86	95	4,66	75,96	-7,30	9

Таблица 36

Распределение малых элементов в красных и белых участках пятнистых

Обр., №	Боксит	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Zr			
			Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вьнос, привнос, %
			г/т	мг/см <sup>3</sup>		
1	Красный	2,18	530	1,155	-0,321	38
	Белый	1,94	480	0,834		
2	Красный	1,86	680	1,265	-0,180	15
	Белый	1,47	740	1,087		
3	Красный	1,71	860	1,471	-0,372	25
	Белый	1,65	660	1,089		
4	Красный	1,70	860	1,462	-0,150	10
	Белый	1,64	800	1,312		
5	Красный	1,70	580	0,986	+0,037	4
	Белый	1,65	620	1,023		
6	Красный	2,25	660	1,485	-0,429	29
	Белый	1,60	660	1,056		
7	Красный	2,30	1000	2,300	-0,507	22
	Белый	1,63	1100	1,793		

Таблица 36 (окончание)

Обр., №	Боксит	Cr				V	
		Содержание		Разность мг/см <sup>3</sup>	Вьнос, привнос, %	Содержание	
		г/т	мг/см <sup>3</sup>			г/т	мг/см <sup>3</sup>
1	Красный	170	0,371	-0,080	22	300	1,310
	Белый	150	0,291			230	0,272
2	Красный	180	0,335	-0,100	30	210	0,391
	Белый	160	0,235			210	0,309
3	Красный	240	0,410	-0,146	36	430	0,735
	Белый	160	0,264			130	0,214
4	Красный	270	0,459	+0,164	36	610	1,037
	Белый	380	0,623			250	0,410
5	Красный	170	0,289	-0,009	3	170	0,289
	Белый	170	0,280			150	0,247
6	Красный	260	0,585	-0,137	23	270	0,607
	Белый	280	0,448			270	0,432
7	Красный	270	0,621	+0,064	10	640	1,472
	Белый	420	0,685			410	0,668

создавалась в местах скопления органических растительных остатков при их разложении.

*Поведение малых элементов.* Из числа малых элементов при обелении выносятся ванадий и частично цирконий (табл. 36). Содержание ванадия в обеленных участках боксита уменьшается на 14–79% по сравнению с содержанием в исходных красных. При этом вынос ванадия происходит пропорцио-

Ga				Sc			
Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %	Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %
г/т	мг/см <sup>3</sup>			г/т	мг/см <sup>3</sup>		
66	0,144			57	0,124		
56	0,109	-0,035	24	40	0,078	-0,046	37
72	0,134			59	0,110		
64	0,094	-0,040	30	50	0,074	-0,036	33
69	0,118			51	0,087		
79	0,130	+0,012	10	48	0,079	-0,008	8
80	0,136			54	0,092		
80	0,131	-0,05	4	68	0,112	+0,020	22
68	0,116			46	0,078		
73	0,120	+0,004	3	52	0,086	+0,008	10
55	0,124			45	0,101		
73	0,117	-0,007	6	55	0,088	-0,013	13
60	0,138			60	0,138		
120	0,196	+0,058	42	76	0,124	-0,014	10

V		Be				Ni			
Раз- ность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, прив- нос, %	Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %	Содержание		Раз- ность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, прив- нос, %
		г/т	мг/см <sup>3</sup>			г/т	мг/см <sup>3</sup>		
		1,8	0,0039			150	0,327		
-1,038	79	1,7	0,0033	-0,0006	2	160	0,310	-0,017	5
		2,5	0,0046			180	0,335		
-0,082	21	2,0	0,0029	-0,0017	37	180	0,265	-0,070	21
		3,1	0,0053			130	0,222		
-0,521	71	1,4	0,0023	-0,0030	57	110	0,181	-0,041	18
		1,6	0,0027			110	0,187		
-0,627	60	2,4	0,0039	+0,0012	45	160	0,262	+0,075	40
		3,2	0,0054			180	0,306		
-0,042	14	3,3	0,0054	0	0	180	0,297	-0,009	3
		1,3	0,0029			130	0,292		
-0,175	29	2,3	0,0037	+0,0008	3	120	0,192	-0,100	35
		1,6	0,0037			160	0,368		
-0,804	55	3,7	0,0060	+0,0023	62	220	0,359	-0,009	3

нально выносу железа. Следовательно, геохимическая связь этих элементов, возникшая в процессе формирования бокситов, сохраняется и при их обеле-  
нии.

Цирконий выносятся в шести случаях из семи в количестве 10-38% от на-  
чального его содержания в боксите. Повышенная по сравнению с другими эле-  
ментами подвижность циркония не согласуется с плохой растворимостью его

Таблица 37

Значения коэффициента обеления (привноса и выноса) компонентов боксита

Компонент	От - до	Среднее	Компонент	От - до	Среднее
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,74-1,40	1,05	Zr	0,70-1,42	0,82
SiO <sub>2</sub>	0,29-1,40	0,83	Ga	0,70-1,42	0,99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02-1,24	0,12	Sc	0,63-1,22	0,90
TiO <sub>2</sub>	0,71-1,48	1,02	Cr	0,64-1,36	0,90
			V	0,21-1,86	0,53
			Be	0,43-1,62	0,96
			Ni	0,65-1,40	0,93

соединений в воде и легкой гидролизуемостью уже при низких ( $\approx 2,3$ ) значениях pH. Дело, по-видимому, в том, что миграция редких элементов-гидролизатов при обелении осуществлялась скорее всего в виде комплексных соединений с органическими кислотами (Пастухова, 1972), которые появлялись в растворе в процессе трансформации органического вещества. Такие комплексы, как известно, являются важной формой переноса металлов в зоне гипергенеза (Щербина, 1956а,б; Манская, Дроздова, 1964; Бурков, Подпорина, 1971). Комплексообразование увеличивает pH гидролиза элемента и, следовательно, расширяет диапазон его водной миграции. При этом чем устойчивее комплексное соединение, тем выше его миграционная способность. В свою очередь устойчивость комплексных соединений увеличивается с уменьшением произведения растворимости (Крайнов, 1973). Цирконий среди рассматриваемых элементов обладает наименьшей растворимостью (Щербина, 1972), поэтому его металлоорганические соединения должны быть наиболее устойчивыми, а значит, и наиболее подвижными в водной среде. Что касается галлия, скандия, хрома, бериллия и никеля, то они при обелении выносятся в разной степени.

Поведение элемента в процессе обеления удобно характеризовать с помощью коэффициента обеления  $K_0$ , представляющего собой отношение содержания элемента (в мг/см<sup>3</sup>) в белом участке бокситовой породы к содержанию в красном. Если  $K_0 > 1$ , то происходит накопление элемента, если  $K_0 < 1$  его вынос. В табл. 37, составленной по данным табл. 36, приведены пределы колебаний и средние значения  $K_0$  для породообразующих и малых элементов. Из табл. 37 видно, что в большинстве случаев средние значения  $K_0$  близки к единице, следовательно, вынос железа из боксита не сопровождался заметным выносом или накоплением остальных элементов. Но при этом происходило значительное перераспределение большинства элементов, которое выражалось в миграции их из одних участков бокситоносной пачки в другие. Исключение составляют ванадий, кремний и цирконий, которые вместе с железом частично удалялись и за пределы пачки. В результате выноса кремния и железа заметно улучшилось качество бокситов.

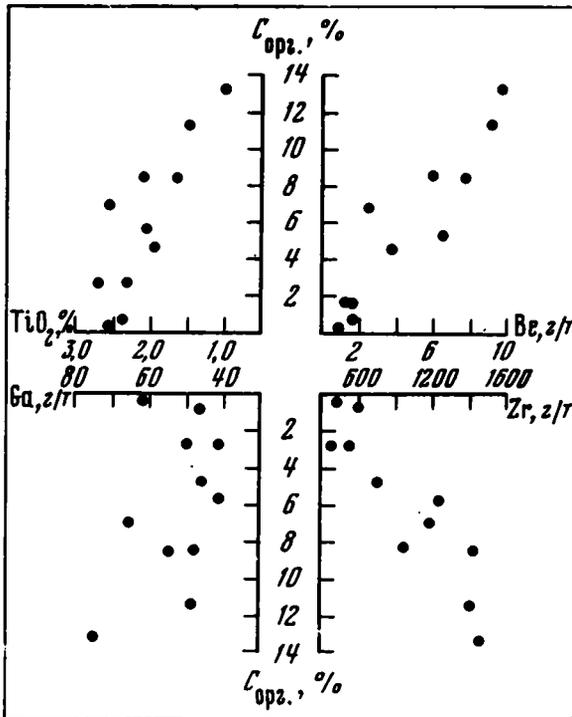
### КАОЛИНИЗАЦИЯ БОКСИТОВ

*Поведение главных элементов.* При каолинизации бокситов наблюдается привнос кремнезема в количестве 9-175% к исходному содержанию (табл. 38). При этом содержание железа, алюминия и титана уменьшается. Железо более всего выносится при каолинизации карстово-делювиальных бокситов (табл. 38, обр. 1-4). В озерно-болотных бокситах каолинизация обычно сопровождается незначительным уменьшением содержания железа. Это и понятно, поскольку к моменту эпигенетических изменений бокситов оно в основном уже было вы-

Фиг. 38. Зависимость содержания  $TiO_2$ , Zr, Ga, Be от  $C_{орг.}$  в верхних бокситистых глинах

несено, а оставшееся количество "закреплено" в виде сульфидов.

Алюминий ведет себя противоположно железу. При ресилификации карстово-делювиальных бокситов удаляется 3-15%, в среднем - 7%  $Al_2O_3$ , а озерно-болотных - в 3 раза больше (1-52%, в среднем 22%). Повышенная миграционная способность алюминия при замещении озерно-болотных бокситов каолинитом, по-видимому, связана с воздействием кислых болотных вод, содержащих в растворе органическое вещество и серную кислоту, образованную при окислении сульфидов



углисто-пестроцветной пачки. Каолинизация карстово-делювиальных бокситов, вероятно, происходила в более нейтральной обстановке.

Поведение титана напоминает поведение алюминия. В процессе эпигенетических изменений карстово-делювиальных бокситов выносятся 14-23%, в среднем - 19%  $TiO_2$ , при изменении озерно-болотных - 11-53%, в среднем - 25%. Поскольку подвижность титана меняется в зависимости от окислительно-восстановительных условий, приходится предполагать, что они влияли на динамику его выноса из бокситов. В этой связи необходимо отметить, что в верхних бокситистых глинах количество  $TiO_2$  обратно пропорционально количеству присутствующего в них органического вещества (фиг. 38).

Поведение малых элементов также в значительной степени определяется условиями каолинизации. Привнос кремнезема в бокситы карстово-делювиального типа сопровождается удалением всех без исключения малых элементов. При этом вынос циркония составит 19-36% от исходного содержания в неизменном боксите, галлия - 9-34%, скандия - 14-28%, хрома - 17-52%, бериллия - 15-45% и никеля - 11-44% (табл. 39).

В процессе каолинизации озерно-болотных бокситов вынос циркония и скандия сокращается более чем в 2 раза. Так, если из карстово-делювиальных бокситов удалилось в среднем 27% циркония и 20% скандия, то из озерно-болотных соответственно 12 и 8%. Ванадий из зоны каолинизации этих бокситов не выносятся. Что касается бериллия, то его содержание в измененных участках бокситовых пород возрастает на 17-45%, а никеля - на 37-46% (в трех случаях из четырех).

Выносу циркония, скандия, ванадия, бериллия и никеля из зоны ресилификации озерно-болотных бокситов, по-видимому, препятствовала сорбция их органическим веществом. Поэтому между содержаниями этих элементов и  $C_{орг.}$  в верхних бокситистых глинах существует строгая прямая зависимость (фиг. 39; см. фиг. 38).

Поведение хрома и особенно галлия не зависит от условий каолинизации. Оба элемента довольно интенсивно удаляются как при изменении карстово-делювиальных бокситов, так и озерно-болотных. Галлий и хром относятся к

Таблица 38

Распределение породообразующих компонентов в первичных и каолинизированных бок

Обр. №	Боксит	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				SiO <sub>2</sub>	
			Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %	Содержание	
			%	мг/см <sup>3</sup>			%	мг/см <sup>3</sup>
1	Первичный	2,56	42,47	1087,23	-164,55	15	12,45	318,72
	Каолинизированный	2,51	36,76	922,68			25,39	637,29
2	Первичный	1,91	52,89	1010,20	- 34,08	3,4	17,32	330,81
	Каолинизированный	1,84	53,05	976,12			21,04	387,14
3	Первичный	2,40	41,33	991,92	- 61,49	6,2	20,74	497,76
	Каолинизированный	2,39	38,98	930,43			30,24	722,77
4	Первичный	1,90	48,02	912,38	- 45,21	5	4,48	85,12
	Каолинизированный	1,70	51,01	867,17			13,76	233,92
5	Первичный	2,27	51,27	1163,83	-150,30	13	19,05	432,43
	Каолинизированный	2,19	46,28	1013,53			31,71	694,45
6	Первичный	2,38	65,58	1660,80	-816,97	52	11,63	276,79
	Каолинизированный	2,09	35,59	743,83			29,17	609,65
7	Первичный	2,44	54,64	1333,22	-314,40	24	24,53	598,53
	Каолинизированный	2,29	44,49	1018,82			33,79	773,79
8	Первичный	2,26	55,39	1251,81	- 13,57	1,1	16,90	368,42
	Каолинизированный	2,18	56,80	1238,24			17,90	404,54

Таблица 39

Распределение малых элементов в первичных и каолинизированных бокситах

Обр. №	Боксит	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Zr			
			Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %
			г/т	мг/см <sup>3</sup>		
1	Первичный	2,56	560	1,434	-0,505	35
	Каолинизированный	2,51	370	0,929		
2	Первичный	1,91	620	1,184	-0,227	19
	Каолинизированный	1,84	520	0,957		
3	Первичный	2,40	800	1,920	-0,701	36
	Каолинизированный	2,39	510	1,219		
4	Первичный	1,90	620	1,178	-0,226	19
	Каолинизированный	1,70	560	0,952		

SiO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				TiO <sub>2</sub>			
Раз- ность, г мг/см <sup>3</sup>	Прив- нос, %	Содержание		Раз- ность, г мг/см <sup>3</sup>	Вынос, %	Содержание		Раз- ность, г мг/см <sup>3</sup>	Вынос, %
		%	мг/см <sup>3</sup>			%	мг/см <sup>3</sup>		
+313,57	100	14,24	364,54			2,76	70,66		
		12,96	325,30	-31,24	11	2,35	58,98	-11,68	17
+ 56,33	17	11,85	226,33			3,78	72,20		
		1,24	22,82	-203,51	89	3,00	55,20	-17,00	23
+225,01	45	24,77	594,48			3,00	72,00		
		11,76	281,06	-313,42	53	2,34	55,97	-16,03	22
+148,80	175	28,80	547,20			2,60	49,40		
		14,88	252,96	-294,24	54	2,50	42,50	- 6,90	14
+262,02	61	3,20	72,64			2,68	60,84		
		1,28	28,03	- 44,61	61	2,38	52,12	- 8,76	14
+332,86	120	2,72	64,74			3,20	76,16		
		2,72	56,85	- 7,89	12	1,72	35,95	-40,21	53
+175,26	29	1,76	42,94			3,01	73,44		
		1,84	42,14	- 0,80	2	2,47	56,56	-16,88	23
+ 36,12	9	8,41	190,07			4,06	91,75		
		5,69	124,04	-66,03	35	3,72	81,10	-10,65	11

Ga				Sc				Cr	
Содержание		Разность, г мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %	Содержание		Разность, г мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %	Содержание	
г/т	мг/см <sup>3</sup>			г/т	мг/см <sup>3</sup>			г/т	мг/см <sup>3</sup>
59	0,151			60	0,154			190	0,486
40	0,100	-0,051	34	46	0,115	-0,039	25	160	0,402
62	0,118			73	0,139			420	0,802
47	0,086	-0,032	27	65	0,120	-0,019	14	210	0,386
88	0,211			50	0,120			240	0,576
70	0,167	-0,044	21	43	0,103	-0,017	14	190	0,454
67	0,127			63	0,120			290	0,551
68	0,116	-0,011	9	51	0,087	-0,033	28	190	0,323

Таблица 39 (продолжение)

Обр. №	Боксит	Zr				
		Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %
			г/т	мг/см <sup>3</sup>		
5	Первичный	2,27	530	1,203		
	Каолинизированный	2,19	480	1,051	-0,152	13
6	Первичный	2,38	660	1,571		
	Каолинизированный	2,09	640	1,338	-0,233	15
7	Первичный	2,44	680	1,659		
	Каолинизированный	2,29	600	1,374	-0,285	17
8	Первичный	2,26	580	1,311		
	Каолинизированный	2,18	570	1,243	-0,068	5

Таблица 39 (окончание)

Обр. №	Боксит	Cr		V			
		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %	Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %
				г/т	мг/см <sup>3</sup>		
1	Первичный			100	0,256		
	Каолинизированный	-0,084	17	85	0,213	-0,043	17
2	Первичный			350	0,668		
	Каолинизированный	-0,416	52	150	0,276	-0,392	59
3	Первичный			690	1,656		
	Каолинизированный	-0,122	21	350	0,836	-0,820	50
4	Первичный			600	1,140		
	Каолинизированный	-0,228	41	440	0,748	-0,392	34
5	Первичный			140	0,319		
	Каолинизированный	-0,055	17	160	0,350	+0,031	10
6	Первичный			230	0,547		
	Каолинизированный	-0,346	44	280	0,535	+0,038	7
7	Первичный			190	0,464		
	Каолинизированный	-0,146	29	200	0,458	-0,006	1
8	Первичный			500	1,130		
	Каолинизированный	-0,093	12	520	1,130	0	0

Ga				Sc				Cr	
Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %	Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, привнос, %	Содержание	
г/т	мг/см <sup>3</sup>			г/т	мг/см <sup>3</sup>			г/т	мг/см <sup>3</sup>
54	0,123			70	0,159			140	0,318
42	0,092	-0,031	25	72	0,158	-0,001	1	120	0,263
61	0,145			60	0,143			330	0,785
41	0,086	-0,059	41	58	0,121	-0,022	15	210	0,439
61	0,149			47	0,115			210	0,512
55	0,126	-0,023	15	48	0,110	-0,005	4	160	0,366
60	0,136			62	0,140			350	0,791
60	0,131	-0,005	4	58	0,126	-0,014	10	320	0,698

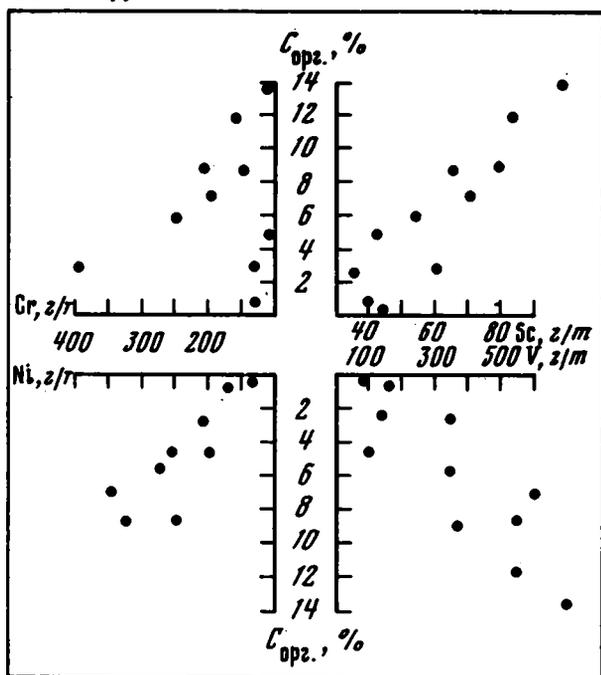
Be				Ni			
Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, прив- нос, %	Содержание		Разность, мг/см <sup>3</sup>	Вынос, прив- нос, %
г/т	мг/см <sup>3</sup>			г/т	мг/см <sup>3</sup>		
2,5	0,0064			140	0,358		
1,4	0,0035	-0,0029	45	80	0,201	-0,157	44
2,6	0,0050			110	0,210		
2,0	0,0037	-0,0013	26	100	0,184	-0,026	12
4,0	0,0096			120	0,288		
3,0	0,0072	-0,0024	25	95	0,227	-0,061	21
3,9	0,0074			140	0,266		
3,7	0,0063	-0,0011	15	140	0,238	-0,028	11
1,2	0,0027			140	0,319		
1,8	0,0039	+0,0012	45	200	0,438	+0,119	37
4,5	0,0107			130	0,309		
6,0	0,0125	+0,0018	17	140	0,293	-0,016	5
2,2	0,0054			90	0,220		
2,9	0,0066	+0,0012	23	140	0,321	+0,101	46
1,8	0,0041			98	0,221		
2,2	0,0050	+0,0009	22	140	0,305	+0,084	38

элементам слабого биологического захвата (Перельман, 1968), поэтому органическое вещество не препятствует их выносу в процессе дебокситизации. Сказанное подтверждается отсутствием зависимости между содержаниями галлия, хрома и  $C_{орг.}$  в верхних бокситистых глинах (фиг. 39, см. фиг. 38). Отсутствие связи Ga- $C_{орг.}$  вообще свойственно осалочным образованиям (Иткина, 1965; Завьялов, 1965).

Таким образом, каолинизация бокситов Южного Тимана сопровождалась значительным перераспределением слагающих их компонентов. При этом основную роль играли процессы разложения захороненного органического вещества, создаваемые при этом различные продукты и восстановительная обстановка, способствующие выносу одних химических элементов и накоплению других. Аналогичные процессы каолинизации и обеления бокситов и выноса из них Al, Ti и других элементов гидролизатов описаны и в других месторождениях. Так, при обелении тургайских бокситов в Казахстане из них вынесено (процент от исходного содержания):  $Fe^{3+}$  - до 90%; Al - до 43; Ti, Zr - до 53, V и Cr - до 70, а привнесено Si - от 6 до 300% (Пастухова, 1972). Особенно интенсивный вынос элементов гидролизатов происходил при обелении и каолинизации красных гематит-бемитовых бокситов Вагранского района на Северном Урале. Химические анализы показывают вынос из боксита значительной части алюминия и почти всего железа, титана, галлия и других элементов гидролизаторов. Так как бокситы залегают среди известняков и не содержат следов окисления пирита, то это исключает возможность участия сильных кислот при их каолинизации. Предполагается, что вынос указанных элементов происходит в форме органических или кремний-органических соединений (Бушинский, 1971, 1975).

## ВЫВОДЫ

1. Основным источником алюминия, титана и редких элементов в бокситах Южного Тимана были коры выветривания глинисто-карбонатных пород верхнего девона. Для образования бокситов Верхне-Ухтинского месторождения дополнительным источником служили продукты выветривания базальтоидов франского яруса.



2. Процессы преобразования смешанного латеритного материала (глины смешанного состава), переотложенного в карстовые и карстово-эрозионные депрессии, имеют черты сходства с процессами выноса и перераспределения вещества при образовании латеритных кор выветривания. Большинство элементов наиболее энергично выносятся на ранней стадии этих процессов при разложении исходных глин смешанного состава. Позднее, при формировании

Фиг. 39. Зависимость содержаний Cr, V, Sc, Ni от  $C_{орг.}$  в верхних бокситистых глинах

бокситов выносятся главным образом кремний, а роль выносимых малых элементов сокращается до минимума.

3. Вынос подвижных элементов и перераспределение устойчивых при формировании карстово-делювиальных и озерно-болотных бокситов разделены во времени не столько отчетливо, как в корях выветривания. Поэтому наряду с относительным накоплением алюминия, титана и малых элементов наблюдается абсолютное обогащение ими бокситов по сравнению с глинами.

4. Диагенетическое обеление бокситовых пород сопровождалось выносом Si, V, частично Zr и перераспределением Al, Ti, Ga, Sc, Cr, Be, Ni. В результате удаления Si и Fe заметно улучшалось качество бокситов.

5. Каолинизация бокситов сопровождалась выносом железа и титана. Избыточный против каолинита глинозем перераспределялся здесь же, либо мигрировал в нижележащие горизонты бокситов, образуя в них дополнительно обогащенные участки. Малые элементы Zr, Ga, Sc, Cr, V, Be и Ni выносились при ресилификации бокситов карстово-делювиального типа. В процессе каолинизации озерно-болотных бокситов удалялись только хром и галлий. Миграции циркония, скандия, ванадия, бериллия и никеля препятствовала сорбция их органическим веществом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые детально изучена геохимия титана, циркония, галлия, скандия, хрома, ванадия, бериллия и никеля в бокситах Южного Тимана. Полученные результаты можно суммировать следующим образом.

1. По содержанию титана и малых элементов бокситы Южного Тимана близки к бокситам других месторождений и прежде всего платформенным. От своих мировых аналогов они отличаются повышенными концентрациями циркония, хрома, галлия и небольшим дефицитом ванадия и бериллия.

2. Основные носители титана и малых элементов в бокситах – бемит, гиббсит и каолинит. Роль минералов железа, несмотря на относительно высокие содержания в них многих элементов, незначительна. Исключение составляет ванадий. В красных бокситах карстово-делювиального типа его носители и концентраторы – гематит и гётит, а в белых озерно-болотных – бемит, гиббсит. Распределение элементов среди глиноземсодержащих минералов зависит прежде всего от степени их подвижности при бокситообразовании. Чем менее подвижен элемент, тем более существенная роль в его балансе принадлежит минералам гидроокиси алюминия, нежели каолиниту, и наоборот.

3. Формы нахождения изученных элементов в бокситах разнообразны. Титан в бемите и каолините установлен в качестве изоморфной примеси, в гиббситовой фракции – в виде тонкодисперсного анатаза. Изоморфная форма титана в бемите – свидетельство его первичной природы. Вторичный бемит в своей структуре не содержит титана. Кристаллохимическая связь титана и алюминия – одна из главных причин постоянства титанового модуля в бемитовых бокситах. Упорядоченный модуль в первоначально гиббситовых бокситах – явление скорее случайное, чем закономерное. Следовательно, определенный характер соотношений титана и алюминия – важный критерий в решении вопроса о первичном составе бокситов. Малые элементы также концентрируются преимущественно в структуре бемита и каолинита. В гиббсите доминируют не связанные с его кристаллической решеткой формы элементов.

Ведущая роль в реализации двух форм (изоморфной и неизоморфной) титана и малых элементов в минералах гидроокиси алюминия принадлежит кристаллохимическим факторам. В бемите эффективное координационное число алюминия равно 5,75, а в гиббсите – 5,20. Поэтому титан и малые элементы, имея больший ионный радиус, чем алюминий, предпочтительнее накапливаются в структуре бемита, обладающего более высоким координационным числом, нежели гиббсит. Исключение составляет бериллий, вхождение которого в кристаллическую решетку минералов гидроокиси алюминия энергетически невыгодно.

4. Основной источник глинозема, титана и малых элементов в бокситах – коры выветривания карбонатно-глинистых пород верхнего девона. Дополнительный источник этих элементов в гиббситовых бокситах Верхне-Ухтинского месторождения – продукты выветривания базальтоидов франского яруса.

5. Преобразование смешанного латеритного материала, перетолоченного в карстовые и карстово-эрозийные депрессии, имеет черты сходства с процессами выноса и перераспределения вещества в латеритных корах выветривания. Большинство элементов наиболее энергично выносятся на ранней стадии при разложении исходных глин смешанного состава. Позднее, при формировании

бокситов роль элементов-гидролизатов в выносимом комплексе сокращается до минимума; главное место принадлежит кремнию. Вынос подвижных элементов и перераспределение устойчивых при формировании карстово-делювиальных и озерно-болотных бокситов разделены во времени не столь отчетливо, как в ко-рах выветривания. Поэтому наряду с относительным накоплением алюминия, титана и малых элементов происходит абсолютное обогащение этими элементами бокситов по сравнению с глинами.

6. Перераспределение элементов, связанное с формированием бобовин, имеет следующие особенности. Титан, цирконий и хром накапливаются в железисто-глиноземистых и глиноземистых бобовинах бокситов, никель – в глиноземисто-железистых бобовинах глин. Галлий, скандий, ванадий и бериллий способны концентрироваться и в тех и в других.

7. Диагенетическому обелению бокситовых пород сопутствовали вынос кремния, ванадия, частично циркония и перераспределение алюминия, титана, галлия, скандия, хрома, бериллия и никеля. В результате удаления кремнезема и желе-за заметно улучшалось качество бокситов.

8. Каолинизация бокситов сопровождалась выносом железа и титана. Избы-точный против каолинита глинозем либо перераспределялся здесь же, либо ми-грировал в нижележащие горизонты бокситов, образуя в них дополнительно обогащенные участки. Малые элементы выносились при каолинизации бокситов карстово-делювиального типа; из озерно-болотных удалялись только хром и галлий. Миграции циркония, скандия, ванадия, бериллия и никеля препятствова-ла сорбция их органическим веществом.

- Бардоши Д. 1957. Геология бокситовых месторождений Венгрии. - Изв. АН СССР, серия геол., №9
- Беляев В.В. 1970а. О распределении малых элементов в бокситах Тимшерско-Пузлинского района (Южный Тиман). - В кн.: Материалы IV Коми республиканской молодежной научной конференции. Сыктывкар.
- Беляев В.В. 1970б. О составе и строении бобовин в связи с генезисом южнотиманских бокситов. - Литол. и полезн. ископ., № 5.
- Беляев В.В. 1972. Минералы глинозема в бокситах Южного Тимана. - Труды Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып. 18.
- Беляев В.В. 1974. Минералогия и генезис бокситов Южного Тимана. Л., "Наука".
- Беляев В.В., Закруткин В.Е. 1971. Строение, состав и особенности формирования бокситовых месторождений Южного Тимана. - В кн.: Современное состояние учения о месторождениях полезных ископаемых. Ташкент.
- Бенеславский С.И. 1951. Галлий и ванадий в бокситах СУБР. - Труды ВАМИ, № 33.
- Бенеславский С.И. 1952. Бемит и его породообразующая роль в бокситах. - Изв. АН СССР, серия геол., № 4.
- Бенеславский С.И. 1962. Вторичные процессы - важнейший фактор формирования бокситовых руд. - В кн.: Кора выветривания, вып. 4. М., Изд-во АН СССР.
- Бенеславский С.И. 1963. Минералогия бокситов, М., Госгеолтехиздат.
- Бенеславский С.И. 1970. Вопросы геохимии галлия в бокситах. - Труды ВАМИ, № 70.
- Бенеславский С.И. 1972. Некоторые особенности вещественного состава бокситов Южного Тимана. - Изв. АН СССР, серия геол, № 3.
- Бенеславский С.И. 1974. Минералогия бокситов. Изд. 2-е. М., "Недра".
- Беус А.А. 1960. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., Изд-во АН СССР.
- Беус А.А. 1964. Бериллий. - В кн.: Металлы в осадочных толщах. М., "Наука".
- Бобров Е.Т. 1968. Бокситоносные отложения Енисейского края и Сибирской платформы. М., "Наука".
- Борисенко Л.Ф. 1959. О распределении скандия в изверженных породах на примере массивов Советского Союза - Геохимия, №7.
- Борисенко Л.Ф. 1961. Скандий. М., Изд-во АН СССР.
- Борисенко Л.Ф. 1973. Ванадий. М., "Недра".
- Борисенко Л.А. 1971. Геохимия галлия. М., Изд-во МГУ.
- Борисенко Л.А. Сауког А.А. 1960. Геохимический анализ галлия. - В кн.: Геохимические шиклы. М., "Госгеолтехиздат".
- Бронева В.А., Михайлов Б.М. 1971. К геохимии алюминия в зоне гипергенеза. 2. Поведение алюминия в смешанных растворах (алюминий и кремний). - Литол. и полезн. ископ., № 2.
- Бурков В.В., Клекль В.Н. 1972. О поведении ниобия и тантала при лагеритном выветривании. - В кн.: Экогенные редкометаллические месторождения и методы их исследования. М., Изд-е ИМГРЭ.
- Бурков В.В., Подлорина Е.К. 1971. Некоторые особенности геохимии редких элементов в корках выветривания. - Литол. и полезн. ископ., № 4.
- Бушицкий Г.И. 1958. О генетических типах бокситов. - В кн.: Бокситы, их минералогия и генезис. М., Изд-во АН СССР.
- Бушинский Г.И. 1963. Титан в осадочном процессе. - Литол. и полезн. ископ.; № 2.
- Бушинский Г.И. 1964а. Лагеритно-осадочная гипотеза происхождения бокситов. - В кн.: Доклады советских геологов на XIII сессии Международного геологического конгресса. Проблема 11. Лагериты. М.
- Бушинский Г.И. 1964б. О некоторых вопросах геологии бокситов. Труды ГИН АН СССР, вып. 103.

- Бушинский Г.И. 1970. Общие черты и особенности накопления осадочных руд алюминия, железа, марганца и фосфора. - В кн.: Состояние и задачи советской литологии. М., "Наука".
- Бушинский Г.И. 1971. Геология бокситов. М., "Недра".
- Бушинский Г.И. 1975. Геология бокситов. Изд. 2-е. М., "Недра".
- Бушинский Г.И. 1977. О выветривании, промывном гидролизе и проточном диагенезе. - Литол. и полезн.ископ., № 6.
- Вершковая О.В., Краснова В.С., Салтыкова В.С., Первухина А.Е. 1960. Галлий. М., Изд-во АН СССР.
- Виноградов А.П. 1957. О причинах высокого содержания титана в бокситах. - Изв.АН СССР, серия геол., № 4.
- Виноградов А.П. 1962. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. - Геохимия, № 7.
- Вишняков С.Г. 1953. История глиноземных минералов в бокситовых породах. - Докл. АН СССР, 88, № 3.
- Гайсинский М.Н. 1961. Ядерная химия и ее приложения. М., ИЛ.
- Гимпельсон И.А. 1973. Определение источника сноса материала при формировании бокситоносных отложений Южного Тимана. - В кн.: Геология и полезные ископаемые северо-востока Европейской части СССР и севера Урала, т.2. Сыктывкар.
- Гимпельсон И.А., Корженевская А.С. 1969. Условия формирования и распространения предвизейской коры выветривания в районе верхнего течения р.Вычегды (Южный Тиман). - В кн.: Коры выветривания Урала. Саратов, Изд-во Саратовского университета.
- Гинзбург И.И., Рукавишников И.А. 1951. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд-во АН СССР.
- Гинзбург И.И., Яшина Р.С. 1960. Вытеснение солями оснований из некоторых минералов глин, их электролиз и гидролиз. - В кн.: Доклады к собранию Международной комиссии по изучению глин. М., Изд-во АН СССР.
- Гладковский А.А. 1965. Никель. - В кн.: Металлы в осадочных толщах. М., "Наука".
- Гладковский А.К., Сульман А.М., Огородников О.Н. 1970. Минералогия и геохимия титана в коре выветривания и в бокситах. - В кн.: Состояние и задачи советской литологии, т.2. М., "Наука".
- Гольдшмидт В.М., Петерс К. 1938а. К геохимии бериллия. - В кн.: Сборник статей по геохимии редких элементов. М.-Л., ГОНТИ.
- Гольдшмидт В.М., Петерс К. 1938а. К геохимии галлия. - Там же.
- Горбачев Б.Ф., Крылов Ю.К. 1968. К вопросу о происхождении бокситов Южного Тимана. - Литол. и полезн.ископ., - 2.
- Горецкий Ю.К. 1960. Закономерности размещения бокситовых месторождений. - Труды ВИМС, новая серия, вып. 5.
- Горогоцкая Л.И. 1970. Сравнительная характеристика структур гидроокислов и окислов алюминия. - Конституция и свойства минералов, № 4. Киев, "Наукова думка".
- Григорьев В.М., Момджи Г.С. 1966. Редкие элементы в железных рудах. - Геол.-м-ий редких элементов, вып. 29. М., "Недра".
- Григорьев В.Н. 1963. Характер соотношений двуокиси титана и глинозема в породах некоторых бокситовых месторождений СССР. - Литол. и полезн.ископ., № 2.
- Григорьев Н.А. 1970. О поведении бериллия в зоне гипергенеза. Геохимия, № 2.
- Гуляницкий Ю.А. 1969. Бокситовые и высокоглиноземистые глины и минералогия пород Южного Тимана. - Изв.АН СССР, серия геол., № 4.
- Гуткин Е.С. 1968. О геохимии скандия в бокситах. - Геохимия, № 1.
- Гуткин Е.С. 1970. Галлий, скандий, ниобий и тантал в бокситах Североуральского бассейна. - Литол. и полезн.ископ., № 3.
- Данчев В.И., Шиловский П.П. 1965. Ванадий. - В кн.: Металлы в осадочных толщах. М., "Наука".
- Дегенхардт Х. 1959. О геохимическом распределении циркония в литосфере. - В кн.: Геохимия редких элементов. М., ИЛ.
- Демина В.Н. 1971а. Бокситы Южного Тимана. - В кн.: Платформенные бокситы СССР. М., "Наука".
- Демина В.Н. 1971б. Влияние вторичных изменений на качество

- бокситовых руд на примере Тимана. — Геол.рудных м-ний, № 5.
- Дудич Э. 1975. Обзор бокситовых месторождений Венгерской Народной Республики. — Геол.рудных м-ний, № 3.
- Елинсон С.В., Петров К.И. 1965. Аналитическая химия циркония и гафния. М., "Наука".
- Завьялов В.А. 1965. Галлий в одном из девонских разрезов Притиманья. — В кн.: Микроэлементы в каоцитоболитах и осадочных породах. М., "Наука".
- Закруткин В.Е. 1973. Поведение редких элементов при выпелачивании бокситов по методу Байера. — В кн.: Геология, магматизм и металлогения Тимана. Сыктывкар-Ухта.
- Закруткин В.Е. 1974. Влияние вторичных процессов на распределение химических элементов в бокситах Южного Тимана. — В кн.: Материалы VI Коми республиканской молодежной научной конференции. Сыктывкар.
- Закруткин В.Е. 1975. Структурные типы бокситов и бокситоносных отложений Южного Тимана. — В кн.: Проблемы генезиса бокситов. М., "Наука".
- Закруткин В.Е., Беляев В.В., Швецова И.В. 1973. Титан в бокситах Южного Тимана. — Литол.и полезн.ископ., № 6.
- Закруткин В.Е., Тюрнина Г.Я. 1972. Формы нахождения титана, железа и кремния в бемите южно-тиманских бокситов. — В сб.: Литология и геохимия палеозойских формаций кор выветривания севера Урала и Тимана. (Труды Ин-та геол. Коми филиал АН СССР, вып. 18.).
- Закруткин В.Е., Швецова И.В. 1974. Цирконий в бокситах Южного Тимана. — Литол.и полезн.ископ., № 5.
- Иткина Е.С. 1965. К вопросу о геохимии галлия в осадочных породах. — В кн.: Микроэлементы в каоцитоболитах и осадочных породах. М., "Наука".
- Каганович С.Я., Потемкин Н.В. 1965. Цирконий и гафний. — В кн.: Металлы в осадочных толщах. М., "Наука".
- Калужный В.А. 1956. К характеристике петрографической провинции Тимана. — Докл.АН СССР, 109, № 2.
- Калужный В.А. 1959. Характеристика отложений Ижма-Омринского комплекса и связанные с ними проявления нефтегазоносности. — Труды ВНИГРИ, вып. 133. Л.
- Калужный В.А. 1960. Погребенная кора выветривания диабазов и туффитов в эффузивно-осадочном горизонте ( $D_2^2$ ) на Южном Тимане и ее значение в накоплении железных и бокситовых руд. — В кн.: Кора выветривания, вып. 3. М., Изд-во АН СССР.
- Коган Б.И., Вершковская О.В., Славиковская И.М. 1973. Галлий. М., "Наука".
- Коган Б.И., Названова В.А. 1963. Скандий. М., Изд-во АН СССР.
- Кочетков О.С., Плякин А.М. 1969. Новые данные о происхождении визейских бокситов Тимана. — Докл. АН СССР, 187, № 6.
- Кочетков О.С., Яхнин Э.Я. 1973. К вопросу о генезисе бокситов Южного Тимана. — В кн.: Геология, магматизм и металлогения Тимана. Сыктывкар-Ухта.
- Крайнов С.Р. 1973. Геохимия редких элементов в подземных водах. М., "Недра".
- Краускопф К. 1958. Осадочные месторождения редких металлов. — В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., ИЛ.
- Краускопф К. 1963. Факторы, контролирующие концентрацию тринадцати редких металлов в морской воде. — В кн.: Геохимия литогенеза. М., ИЛ.
- Кривцов А.И. 1968. Мезозойские и кайнозойские бокситы СССР, их генезис и промышленное значение. Ч.1. Л., "Недра".
- Кривцов А.И. 1973. Домезозойские бокситы СССР. Л., "Недра".
- Куликова М.Ф. 1966. К геохимии галлия и индия в зоне окисления свинцово-цинковых месторождений Средней Азии. — Геохимия, № 10.
- Лавренчук В.Н. 1966. Некоторые вопросы геохимии галлия в бокситах. — В кн.: Генезис бокситов. М., "Наука".
- Лавренчук В.Н. 1972. К геохимии циркония в бокситах из Казахстана. — В кн.: Экзогенные редкометалльные месторождения и методы их исследований. М., ИМПРЭ.
- Лавренчук В.Н. 1977. Формы нахождения галлия в гипсбситовых бокситах. — Геохимия, № 8.
- Лавренчук В.Н., Серых В.И. 1970. О близости галлия к трехвалентному железу. — Ann. Inst. Geol. Publ. Hung, 54, fasc. 3.
- Левандо Е.П. 1940. Сравнительное изучение бемита из тихвинс-

- ких и французских бокситов и искусственного бемита. — В кн.: Труды 3 совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. М.—Л., Изд-во АН СССР.
- Лисицына Н.А. 1965. Особенности распределения и формы нахождения титана в коре выветривания основных пород. — Литол. и полезн. ископ., № 4.
- Лисицына Н.А. 1968. Геохимия коры выветривания основных пород. — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., "Наука".
- Лисицына Н.А. 1973. Вынос химических элементов при выветривании основных пород. — Труды ГИН АН СССР, вып. 231.
- Лисицына Н.А., Глаголева М.А. 1966. Некоторые данные о геохимии галлия в коре выветривания основных пород. — В кн.: Генезис бокситов. М., "Наука".
- Лисицына Н.А., Пастухова М.В. 1963а. Соотношение двуокиси титана и глинозема в платформенных бокситах. — Литол. и полезн. ископ. № 2.
- Лисицына Н.А., Пастухова М.В. 1963б. Структурные типы мезокайнозойских бокситов Казахстана и Западной Сибири. — Труды ГИН АН СССР, вып. 95.
- Лисицына Н.А., Пастухова М.В. 1964. К вопросу о генезисе латеритных и латеритно-осадочных бокситов. — В кн.: Доклады советских геологов на XXII сессии Международного геологического конгресса. Проблема 14. Латериты. М., "Наука".
- Лисицына Н.А., Пастухова М.В. 1970. Платформенные бокситы латеритного и карстового типа и некоторые черты их геохимии (Украина, Казахстан). — Ann.Inst. Geol. Publ. Hung., 54, fasc. 3.
- Манская С.М., Дроздова Т.В. 1964. Геохимия органического вещества. М., "Наука".
- Мигдисов А.А. 1963. Геохимия титана в гумидном бассейне осадконакопления. — В кн.: Химия земной коры, т. I. М., Изд-во АН СССР.
- Михайлов Б.М. 1958. Некоторые вопросы геохимии древней коры выветривания. — В кн.: Исследование и использование глин. Львов Изд-во Львовского ун-та.
- Михайлов Б.М. 1966. Бокситы западных районов Либерийского штата. — В кн.: Генезис бокситов. М., "Наука".
- Наливкин Д.В. 1963. Девонская система. В кн.: Геология СССР, т. 2, ч.1. М., "Недра".
- Орлова П.В. 1960. Закономерности размещения бокситоносных отложений в пределах Московской синеклизы. — Мин.сырье, вып. 1.
- Пастухова М.В. 1965. К вопросу о распределении  $TiO_2$  в платформенных бокситах Тургайского прогиба. — Литол. и полезн. ископ. № 4.
- Пастухова М.В. 1972. О влиянии вторичных процессов на литологический и химический состав бокситов. — Литол. и полезн. ископ., № 2.
- Пачаджанов Д.Н. 1964. Геохимическая связь тантала, ниобия и титана в бокситах. — Геохимия, № 9.
- Педро Ж. 1971. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М., "Мир".
- Перельман А.И. 1968. Геохимия эпигенетических процессов. М., "Недра".
- Пешкова В.М., Савостина В.М. 1966. Аналитическая химия никеля. М., "Наука".
- Плюснина И.И., Зайцева Л.А. 1971. ИК-спектры титаносиликатов. — Изв.АН СССР, серия геол., № 9.
- Поваренных А.С. 1972. Роль кристаллохимических факторов в распределении редких элементов в минералах. — В кн.: Доклады советских геологов на XXIV сессии Международного геологического конгресса. Проблема 10. Геохимия. М., "Наука".
- Пономарев В.Д., Ни Л.П., Сажин В.С. 1960. Комбинированный способ комплексной переработки высококремнистых и высокожелезистых бокситов, содержащих титан. — Цветн. металлы, № 5.
- Пронина Н.В., Варенцов И.М. 1973. О специфике поглощения никеля и кобальта из морской воды природными гидроокислами железа и марганца. — Докл.АН СССР, 216, № 4.
- Прохоров В.Г. 1970. Пирит. — Труды СНИИГГТИМС, вып. 103.
- Пустовалов Л.В., Холодов В.Н. 1964. Хром. — В кн.: Металлы в осадочных толщах. М., "Наука".
- Разенкова Н.И. 1967. Экспериментальные исследования форм нахождения редких элементов в зоне окисления. М., "Наука".

- Разницын В.А. 1959. Стратиграфия и нефтегазоносность нижнего карбона Южного Тимана. — Труды ВНИГРИ, вып. 133.
- Разницын В.А. 1964. Тектоника Южного Тимана. М., "Наука".
- Рожкова Е.В., Лямина А.И. 1948. Бемит из бокситовых месторождений Южного Урала. — Сов.геология, сб. 29.
- Рожкова Е.В., Соболева М.В. 1936. Минералогия и условия образования бобовин железо-алюминиевых руд. — Труды ВИМС, вып. 111.
- Ронов А.Б., Мигдисов А.А. 1965. Основные черты геохимии элементов — гидролизатов в процессах выветривания и осадконакопления. — Геохимия, № 2.
- Рудницкая Е.С., Зиборова Т.А. 1967. Об изучении бокситов методом ИК-спектроскопии. — Геол. рудных м-ний, № 4.
- Севастьянов А.И., Руденко Н.П. 1965. Изучение соосаждения индикаторных количеств бериллия с гидроокислами железа. — Вестн. МГУ, Химия, № 1.
- Семенов Е.И. 1957. Изоморфизм и эндокриптия редких земель. — Геохимия, № 7.
- Семенов Е.И. 1963. Редкие элементы в гидроокислах алюминия, железа, кремния и марганца из коры выветривания и гидротермалитов щелочных массивов. — Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 17.
- Слукин А.Д. 1973. Кобы выветривания и бокситы Чадобешского поднятия. М., "Наука".
- Солнцев О.А. 1959. Метаморфические сланцы. — Труды ВНИГРИ, вып. 133.
- Солнцев О.А., Кушнарева Т.И. 1957. Тимано-Печорская провинция. — Труды ВНИГРИ, вып. 101.
- Страхов Н.М. 1960. Основы теории литогенеза. Т.1-2. М., Изд-во АН СССР.
- Страхов Н.М. 1963. О значении титанового модуля для познания генезиса бокситов. — Литол. и полезн. ископ., № 2.
- Тарасенко В.З., Зазубин А.И., Баршевская А.Н. 1965. Распределение ванадия при переработке гидраргиллитовых бокситов на глинозем по способу Байер-спекание. — В кн.: Физико-химические методы выделения соединений легких и редких металлов. Алма-Ата, "Наука".
- Теняков В.А. 1965. К геохимии ванадия в бокситах. — Геохимия, № 7.
- Теняков В.А. 1970. О некоторых чертах геохимии бокситов платформенных и геосинклинальных областей. — Ann. Inst. Geol. Publ. Hung., 54, fasc. 3.
- Теняков В.А. 1971. О принципиальной аналогии в источнике и способе формирования вещества бокситов в платформенных и геосинклинальных областях. — Докл. АН СССР, 198, № 1.
- Терентьева К.Ф. 1959. Редкие элементы в бокситах. — Геология месторождений редких элементов, вып. 6. М., Госгеолтехиздат.
- Туманов П.А. 1960. Нижне- и среднепалеозойские отложения Восточного Притиманья в связи с их нефтегазоносностью. — Труды ИГиРГИ АН СССР, 1.
- Фаворская Л.В. 1969. Химическая технология скандия. Алма-Ата, "Наука".
- Фандерфлит Е.К. 1962. К вопросу о стратиграфии нижнекаменно-угольных отложений Южного Тимана. — В кн.: Материалы по геологии и ископаемым северо-запада РСФСР. Л., Госгеолтехиздат.
- Ферсман А.Е. 1938. Геохимия, т.3. М., Госхимиздат.
- Фриппланд В.М. 1964. Почвы и коры выветривания влажных тропиков. М., "Наука".
- Химия редких и рассеянных элементов. 1965. М., "Высшая школа".
- Холодов В.Н. 1968. Ванадий. М., "Наука".
- Холодов В.Н. 1973. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. — Труды ГИН АН СССР, вып. 251.
- Хорошева Д.П. 1966. Минералогия и геохимия бокситового горизонта Среднего Приднепровья. — В кн.: Генезис бокситов. М., "Наука".
- Цибульчик В.М. 1972. Поведение титана в коре выветривания метаморфических пород. М., "Наука".
- Шербина В.В. 1956а. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза. — Геохимия, № 5.
- Шербина В.В. 1956б. Химия процессов минералообразования в осадочных породах. — В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3-4. Львов, Изд. Львовского ун-та.
- Шербина В.В. 1960. Особенности геохимии скандия и типы его месторождений. — Геология месторождений редких элементов, вып. 8. М., Госгеолтехиздат.
- Шербина В.В. Основы геохимии. М., "Недра", 1972.

- Шукина Е.Н. 1936. Бокситы Енисейского края. – Труды ВИМС, вып. 111.
- Эдельштейн И.И., Зузук Ф.В. 1973. Формы нахождения никеля в главнейших минералах коры выветривания ультраосновных пород. – В кн.: Международный геохимический конгресс. Т.2. М., "Наука".
- Яковлева М.Н. 1958. О геохимии алюминия, титана, железа и кремния в условиях сернокислотного выветривания (в связи с вопросом о происхождении бокситов). – В кн.: Бокситы, их минералогия и генезис. М., Изд-во АН СССР.
- Яхнин Э.Я. 1973а. Галлий в бокситоносных отложениях Южного Тимана. – Докл. АН СССР, 210, № 3.
- Яхнин Э.Я. 1973б. Хром, ширконий, галлий и бериллий в бокситоносных отложениях Южного Тимана. – Геохимия, № 10.
- Яшунин П.В. 1964. Попутное извлечение ванадия при переработке диаспоровых бокситов на глинозем. – Цветная металл., № 9.
- Adams J.A.S., Richardson K.A. 1960. Thorium, uranium and zirconium concentration in bauxite. – Econ. Geol., 55, N 8.
- Bardossy Gy. 1959. The geochemistry of Hungarian bauxites. – Acta Geol. Acad. Sci. Hung., 5, 6.
- Carroll D. 1960. Ilmenite alteration under reducing conditions in unconsolidated sediments. – Econ. geol., 53, N 3.
- Chowdhury A.N., Chakraborty S.C., Bose B.B. 1965. Geochemistry of gallium in bauxite from India. – Econ. Geol., 60, N 5.
- Dolgate D.L., Syers J.K., Jackson M.L. 1970. Titanium as free oxide and substituted forms in kaolinites and other soil minerals. – Clays and clay minerals, 18.
- Dudich E., Siklosi L. 1970. A comparative geochemical study of some major and minor elements in four bauxite deposits of Transdanubia, Hungary. – Ann. Inst. Geol. Publ. Hung., 54, fasc. 3.
- Frederickson A. 1948. Mode of occurrence of titanium and zirconium in laterites. – Amer. Mineralogist, 33.
- Fron del C. 1968. Crystalchemistry of scandium as trace element in minerals. – J. Kristallogr., 127, N 1–4.
- Gordon M., Murata K.Y. 1952. Minor elements in Arkansas bauxite. – Econ. Geol., 47, N 2.
- Hammer A.J. 1955. Occurrence of vanadium in clays. 5. Adsorption of vanadium anions by hydrous oxides. – Ceramic Age, 66, N 3.
- Iveković H., Tezak S., Martin T. 1954. Distribution of metals in bauxitic oolites. – Bull. Internat. Acad. Yougosl. sci. et beaux Arts., 12.
- Liu vin Chün. 1965. Some geochemical characteristics of gallium in certain bauxite deposits of China. – Geol. Rev., 23, N 1.
- Maksimović Z. 1968. Distribution of trace elements in bauxite deposits of Herzegovina, Yugoslavia. – Trav. Com. Intem. pour l'étude des bauxites, des oxides et des hydroxides d'aluminium, 5.
- Maksimović Z., Papastomatiou I. 1973. Distribution d'oligoelements dans les gisiments de bauxite de Greece centrale. – ICSOBA Troisième congress intem. Nice.
- Marić L. 1966. Untersuchungen zur Genesis der Karstbauxite in den Dinarden Jugoslaviens. Berlin.
- McLaughlin R.J.W. 1959. The geochemistry of some kaolinite clays. – Geochim. et Cosmochim. Acta, 17, N 1–2.
- Milligan W.O., McAtee J.L. 1956. Crystal structure of AlOOH and ScOOH. – Phys. Chem., 60, N 9.
- Schroll E., Sauer D. 1964. Ein Beitrag zur Geochemie der seltenen Elemente in Bauxiten. – In.: Symposium pur les bauxites etc., vol. 1. Zagreb.
- Sinklair G.L. 1967. Bauxite genesis in Jamaica: new evidence from trace elements distribution. – Econ. Geol., 62, N 4.
- Solymar K., Bardossy Gy., Jonas K. 1972. Cr-containing boehmite and Al-containing Cr-mineral in bauxite sample from Severoonezhsk. – Acta geol. Acad. Sci. Hung., 16, N 1–3.
- Stoch L. 1961. Titanium in kaolinite clays. – Bull. Acad. Polon. Sci., 9, N 3.
- Tarte P. 1961. Infra-red spectroscopic evidence of four-fold co-ordination units of the titanium in barium orthotitanate. – Nature, N 2.
- Travaux du Comite International pour l'étude des bauxites, de l'Alumine et d'Aluminium. No. B, Zagreb, 1976.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. – Bull. Geol. Soc. America, 72, N 2.
- Weiss A., Range K.J. 1966. Über Titan im Gitter von Kaolin. – Proc. Intem. Clay Conf., vol. 1. Jerusalem.
- Wolfenden E.B. 1965. Geochemical behaviour of trace elements during bauxite formation in Sarawak, Malaysia. – Geochim. et Cosmochim Acta 29, N 9.

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Глава первая. Геологический очерк . . . . .	5
Глава вторая. Краткий обзор предшествующих работ . . . . .	11
Глава третья. Бокситы и бокситоносные отложения . . . . .	13
Особенности локализации и морфология рудных залежей . . . . .	-
Генетические и структурные типы бокситов и бокситоносных пород . . . . .	-
Бокситы и бокситоносные отложения карстово-делювиального типа . . . . .	15
Бокситы и бокситоносные отложения озерно-болотного типа . . . . .	22
Выводы . . . . .	23
Глава четвертая. Распределение и формы нахождения титана и малых элементов . . . . .	25
Титан . . . . .	-
Малые элементы. . . . .	47
Методы определения . . . . .	-
Цирконий . . . . .	48
Галлий . . . . .	55
Скандий . . . . .	62
Хром . . . . .	68
Ванадий . . . . .	73
Бериллий . . . . .	79
Никель . . . . .	84
Глава пятая. Условия накопления титана и малых элементов в бокситах . . . . .	90
Источники титана и малых элементов в бокситах . . . . .	-
Поведение титана и малых элементов при формировании бокситов . . . . .	94
Накопление элементов в бокситах и бокситоносных отложениях карстово-делювиального типа . . . . .	98
Накопление элементов в бокситах и бокситоносных отложениях озерно-болотного типа. . . . .	99
Влияние процессов обеления и каолинизации на распределение титана и малых элементов в бокситах . . . . .	101
Диagenетическое обеление бокситовых пород . . . . .	103
Каолинизация бокситов . . . . .	106
Выводы . . . . .	112
Заключение . . . . .	114
Литература . . . . .	116

---

## CONTENTS

Introduction . . . . .	3
Chapter one. Geological sketch of South Timan . . . . .	5
Chapter two. Brief of the previous works . . . . .	11
Chapter three. Bauxites and bauxite-bearing sedimentary rocks . . . . .	13
Peculiarities of localization and morphology of bauxite deposits . . . . .	-
Genetic and structural types of bauxites and bauxite-bearing sedimentary rocks . . . . .	-
Bauxites and bauxite-bearing deposits of karst-deluvial type . . . . .	15
Bauxites and bauxite-bearing deposits of lake-swampy type . . . . .	22
Extract . . . . .	23
Chapter four. Distribution and forms of titanium and trace elements . . . . .	25
Titanium . . . . .	-
Trace elements . . . . .	47
Method of determination . . . . .	-
Zirconium . . . . .	48
Gallium . . . . .	55
Scandium . . . . .	62
Chromium . . . . .	68
Vanadium . . . . .	73
Berillium . . . . .	79
Nickel . . . . .	84
Chapter five. Conditions of titanium deposition and trace elements in bauxites . . . . .	90
Sources of titanium and trace elements . . . . .	-
Behaviour of titanium and trace elements in the process of the bauxite formation . . . . .	94
Condition of elements in bauxites and bauxite-bearing deposits of karst-deluvial type . . . . .	98
Condition of elements in bauxites and bauxites-bearing deposits of lake-swampy type . . . . .	99
Influence of leaching and kaolinization on distribution of titanium and trace elements in bauxites . . . . .	101
Diagenetic leaching of bauxites . . . . .	103
Kaolinization of bauxites . . . . .	106
Extract . . . . .	112
Conclusion . . . . .	114
Bibliography . . . . .	116

**Георгий Иванович Бушинский,  
Владимир Евгеньевич Закруткин**

**ГЕОХИМИЯ БОКСИТОВ ЮЖНОГО ТИМАНА**

*Утверждено к печати  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Геологическим институтом*

Редактор издательства *Л.В. Миракова*  
Художественный редактор *А.Н. Жданов*  
Технический редактор *Н.Н. Копнина*

**ИБ № 7075**

Подписано к печати 22.03.78. Т – 06137  
Усл.печ.л. 10,9. Уч.-изд.л. 10,0  
Формат 70 x 108 1/16. Бумага офс. № 1  
Тираж 800 экз. Тип. зак. 1003.  
Цена 1р.50к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117485,  
Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94<sup>а</sup>  
1-я типография издательства "Наука",  
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

1 р. 50 к.