

В. А. ТЕНЯКОВ, М. Г. ЭДЛИН, П. К. ВИНОКУРОВ, Н. В. САПРЫКИНА

### ГАЛОГЕНЫ В БОКСИТАХ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 13 II 1974)

Несмотря на достаточно хорошо известную общую картину миграции Cl, Br, J в экзогенных условиях и распространенность их в осадочных образованиях, поведение этих элементов в бокситообразовательном процессе и распределение в бокситах практически неизвестны (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Восполнение этого пробела важно не только для уточнения геохимии этих элементов, но и для возможного дополнительного освещения ряда вопросов генезиса бокситов, особенно фациальной обстановки накопления бокситов, залегающих среди карбонатных пород в геосинклинальных областях, так как индикационные возможности этой группы элементов в отношении гидрохимического характера вод сред седиментации хорошо известны.

Недавно в самых общих чертах мы уже коснулись распространенности Cl, Br и J в бокситах (<sup>3</sup>). Настоящая работа содержит новые данные, относящиеся к месторождениям бокситов как СССР, так и ряда зарубежных стран. Они позволяют оценить распространенность галогенов в бокситах и тенденции их поведения в бокситообразовательном процессе.

Хлор в бокситах определялся методом Фольгарда в азотнокислой вытяжке. Иодометрическое определение иода и брома было основано на окислении ионов  $Br^-$  и  $J^-$  до  $BrO_3^-$  и  $JO_3^-$  гипохлоритом калия при разрушении избытка последнего муравьинокислым натрием. Чувствительность метода определения хлора 0,000n%, брома и иода ~0,00002%. Относительная ошибка определения всех трех элементов 10—15%. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Оценивая средние содержания Cl, Br и J и их соотношения друг с другом в бокситах, залегающих среди терригенных и среди карбонатных пород (табл. 2), следует, прежде всего, обратить внимание на очень близкие цифры распространенности галогенов в месторождениях обеих генетических (формационных) групп. К некоторым различиям в содержаниях галогенов (особенно J) в месторождениях бокситов различных генетических и возрастных групп (табл. 2) следует подходить осторожно из-за значительного колебания их содержаний от месторождения к месторождению (г/т): Cl 13—71; Br не обн.—14; J не обн.—88. Однако не исключено, что выявленные различия в дальнейшем подтвердятся. Так, несколько большую концентрацию J в бокситах, залегающих среди карбонатных пород (бокситы геосинклинальных областей), можно связать с поступлением этого элемента в бокситы из перекрывающих их битуминозных глинистых или карбонатных пород, так же как большая обогащенность J более древних бокситов может быть объяснена большим содержанием в последних органических веществ (<sup>7</sup>).

Из сопоставления распространенности галогенов в бокситах (см. табл. 2) с данными об их содержании в наиболее обычных для бокситов исходных породах (табл. 3) устанавливаются следующие важные факты, свидетельствующие о резкой дифференциации Cl, с одной стороны, и Br и J — с другой, в процессе бокситообразования: Cl при этом в значительной мере выносятся, а Br и J отчетливо накапливаются. В этой связи довольно резко изменяются соотношения Cl/Br и Br/J. Однако при сравнении содержания галогенов и их соотношений в бокситах, морских и пресноводных глинах и углях, в морских и пресных водах (табл. 3), ста-

Распространенность Cl, Br, J (содержание, г/т) в бокситах \*

|  | Возраст                         | Предполагаемые исходные (материнские) породы | Cl    | Br    | J     | Cl   | Br   |
|--|---------------------------------|--|-------|-------|-------|------|------|
|  |                                 |  |       |       |       | Br   | J    |
| <b>Бокситы, залегающие среди терригенных пород</b> |                                 |  |       |       |       |      |      |
| Тихвинское, Сев.-Запад Европ. части СССР           | C <sub>1</sub>                  | Песчано-глинистые сланцы                     | 48(2) | 5(2)  | 39(2) | 9,6  | 0,13 |
| Тимшерское, Ю. Тиман                               | C <sub>1</sub>                  | Глинисто-карбонатные породы                  | 25    | 12    | 66    | 2,1  | 0,18 |
| Кара-Кия-Сай, Ср. Азия                             | T <sub>3</sub>                  | Хлоритизированные сланцы                     | 45(3) | 13(3) | 1(3)  | 3,5  | 13   |
| Найракское, Ср. Азия                               | T <sub>3</sub>                  | Хлоритизированные основные эффузивы          | 50(4) | 11(4) | 31(4) | 4,5  | 0,33 |
| Кундаджгазское, Ср. Азия                           | T <sub>3</sub>                  | То же  | 46(3) | 3(3)  | 4(3)  | 15   | 0,75 |
| Людьянское, Сев. Урал                              | T <sub>3</sub> - J <sub>1</sub> | Эффузивы основного состава                   | 18    | 4     | 41    | 4,5  | 0,10 |
| Сарчикинское, Вост. окраина Зап.-Сиб. низм.        | Ст <sub>1</sub>                 | Сланцы песчано-глинистые                     | 47    | —     | 4     | —    | —    |
| Смелянское, УССР                                   | Ст <sub>1</sub>                 | Габбро                                       | 18    | 4     | 42    | 4,5  | 0,09 |
| Покровкакиреевское, УССР                           | Ст <sub>1</sub>                 | Базальты, породы основного состава           | 54    | —     | 4     | —    | —    |
| Высокопольское, УССР                               | Ст <sub>1</sub>                 | Амфиболиты, сланцы                           | 34(2) | 9(2)  | 51(2) | 3,8  | 0,17 |
| Мугайское, Ю. Урал                                 | Ст <sub>1</sub>                 | Основные порфириты и их туфы                 | 13    | 5     | 36    | 2,6  | 0,14 |
| Сухолельяинское, Ц. Сибирь                         | Ст <sub>1</sub>                 | Траппы                                       | 382   | 1     | 2     | 382  | 0,50 |
| Центральное, Ц. Сибирь                             | Ст <sub>1-2</sub>               | Породы основного и ультраосновного состава   | 48(4) | 1(4)  | 2(4)  | 48   | 0,05 |
| Козыревское, КазССР                                | Ст <sub>2</sub>                 | Спелит-порфириты                             | 34(3) | 3(3)  | 10(3) | 11   | 0,30 |
| Краснооктябрьское, КазССР                          | Ст <sub>2</sub>                 | Порфириты среднего и основного состава       | 46    | 10(2) | 11(2) | 4,6  | 0,91 |
| Верхотуровское, Ц. Сибирь                          | Ст <sub>2</sub>                 | Метаморфические сланцы                       | 23(3) | 4(3)  | 7(3)  | 5,75 | 0,57 |
| Аркалыкское, КазССР                                | Pg <sub>1</sub>                 | Сланцы песчано-глинистые                     | 24    | 14    | 27    | 1,5  | 0,52 |
| Артыганское, Ц. Сибирь                             | Pg <sub>1-2</sub>               | Сланцы метаморфические                       | 34(2) | 3(2)  | 4(2)  | 11   | 0,75 |
| Порозинское, Ц. Сибирь                             | Pg <sub>1-2</sub>               | Сланцы метаморфические, основные породы      | 71    | 7     | 58    | 10   | 0,12 |
| Побдинодское, Ц. Сибирь                            | Pg <sub>1-3</sub>               | Долериты                                     | 31(2) | 3     | 2     | 10   | 1,5  |
| Гвинея, район Туге                                 | Pg - Q                          | Глинистые сланцы                             | 38(2) | 12(2) | 23(2) | 3,2  | 0,52 |

Бокситы, залегающие среди карбонатных пород

|                         |                      |                                   |        |       |        |     |      |
|-------------------------|----------------------|-----------------------------------|--------|-------|--------|-----|------|
| Боксон, Вост. Саяны     | Pt <sub>3</sub>      | Основные, ультраосновные породы   | 36(2)  | 13(2) | 51(2)  | 2,8 | 0,25 |
| СУБР, Сев. Урал         | D <sub>2</sub>       | Основные порфириты                | 39(13) | 4(13) | 18(13) | 9,7 | 0,22 |
| ЮУБР, Южн. Урал         | D <sub>2</sub>       | Основные порфириты, сланцы        | 42(8)  | 12(8) | 33(8)  | 3,5 | 0,36 |
| Бердеко-Майские, Салаир | D <sub>2</sub>       | Средние, основные эффузивы        | 18     | 11    | 8      | 1,6 | 1,4  |
| Актауское, Ср. Азия     | C <sub>2</sub>       | То же                             | 38     | 2(2)  | 33(2)  | 19  | 0,06 |
| Охшинокое, Ср. Азия     | C <sub>2</sub>       | Сланцы кремнистые и глинистые     | 36     | 1     | 58     | 36  | 0,02 |
| Акишагыльское, Ср. Азия | C <sub>2</sub>       | Основные эффузивы                 | 28     | 4     | —      | 7   | —    |
| Кокшагаское, Ср. Азия   | C <sub>2-3</sub>     | »                                 | 45     | 5     | 13     | 9   | 0,38 |
| Рударинское, Карпаты    | J <sub>2-3</sub>     | Кристаллические сланцы            | 23(2)  | 7(2)  | 46(2)  | 3,3 | 0,18 |
| Васман-Герменское, Крым | J <sub>3</sub>       | Основные порфириты, сланцы        | 38(2)  | —     | 26     | —   | —    |
| Гора Геливоу, Гвинея    | Ст <sub>2</sub>      | Офиолиты                          | 69     | 7     | 4      | 9,8 | 1,75 |
| Драчевец, Югославия     | Ст <sub>2</sub>      | »                                 | 45     | 3     | 88     | 15  | 0,03 |
| Нирад-Изомайер, Венгрия | Ст <sub>2</sub> - Pg | Породы метаморфического комплекса | 36     | 7     | 4      | 5,1 | 1,75 |
| Сец, Венгрия            | Ст <sub>2</sub> - Pg | То же                             | 21     | —     | 68     | —   | —    |

Бокситы кор выветривания

|              |        |                  |       |      |       |     |      |
|--------------|--------|------------------|-------|------|-------|-----|------|
| Туге, Гвинея | Pg - Q | Сланцы глинистые | 31(2) | 4(2) | 10(2) | 8,5 | 0,40 |
|--------------|--------|------------------|-------|------|-------|-----|------|

\* В скобках — число образцов.

Таблица 2

Среднее содержание галогенов в бокситах разного залегания\* и разного возраста (г/т)

|    | a    | б    | в    | Mz + Kz | Pt <sub>3</sub> - Pz |       | a    | б    | в    | Mz + Kz | Pt <sub>3</sub> - Pz |
|----|------|------|------|---------|----------------------|-------|------|------|------|---------|----------------------|
| Cl | 36,9 | 37,2 | 36,7 | 37,6    | 35,5                 | Cl/Br | 6,5  | 6,3  | 6,8  |         |                      |
| Br | 3,7  | 5,9  | 5,4  | 5,2     | 6,9                  | Br/J  | 0,22 | 0,25 | 0,17 |         |                      |
| J  | 26,0 | 23,2 | 31,3 | 24,5    | 35,4                 |       |      |      |      |         |                      |

\* a — бокситы в целом, б — залегающие среди терригенных пород, в — среди карбонатных.

Содержание галогенов в разного типа породах и в поверхностных водах (г/т)

|   | Cl   | Br      | J       | Cl Br   | Br, J    |
|---|------|---------|---------|---------|----------|
| Основные типы исходных для бокситов пород           |      |         |         |         |          |
| Основные породы (5)                                 | 50   | 3       | 0,5     | 17      | 7        |
| Сиениты (6)   | 520  | 2,7     | 0,5     | 192     | 5,4      |
| Глины и сланцы, в целом (7)                         | 180  | 2,2     | 4,0     | 82      | 5,5      |
| Некоторые типы осадочных пород и поверхностные воды |      |         |         |         |          |
| Глины и сланцы морские (8)                          | 1100 | 17      | 3,4     | 64      | 5,0      |
| Глины и сланцы пресноводные (8)                     | 3-60 | 1,8-3,3 | 1,2-1,7 | 1,6-5,1 | 1,06-2,7 |
| Угли прибрежно-морские (9)                          | 91   | 9,5     | 11,2    | 9,9     | 0,84     |
| Угли озерно-болотные (9)                            | 49   | 13,7    | 7,5     | 3,6     | 1,8      |
| Почвы красноземные (10)                             | 60   | 10,4    | 9,35    | 5,87    | 1,1      |
| Почвы черноземные (10)                              | 42   | 7,3     | 5,05    | 5,75    | 1,46     |
| Торф (10)   | 290  | 19,4    | 3,26    | 15      | 6        |
| Морская вода (2)                                    | 1900 | 65      | 0,05    | 29,2    | 1300     |
| Речные воды (2)                                     | 8,3  | 0,006   | 0,0018  | 1383    | 3,5      |

новится очевидной близость бокситов к пресноводным образованиям. К этому выводу мы уже пришли ранее (11), используя гораздо более ограниченные данные. В самое последнее время эти же выводы нами подтверждены и на основании изучения состава поглощенного комплекса бокситов (3, 12).

Выявленные особенности геохимии галогенов в процессе бокситообразования определяются, с одной стороны, их легкой растворимостью в водах и заметным выносом из пород еще на стадии латеритизации, а с другой — достаточно эффективной сорбируемостью простых и сложных анионов Br и J органическими веществами и глинными минералами, что и приводит к некоторому их накоплению в углях, торфах, почвах (9, 10) и, наконец, как показано в настоящей работе, в бокситах.

Особой стороной геохимии галогенов в осадках вообще, и в бокситах в частности, является вопрос о формах их нахождения в них. J и Br, сорбируясь органическими веществами, скорее всего, образуют труднорастворимые металлоорганические соединения. Значительные количества хлора находятся в осадочных породах в легкорастворимой форме. Что касается бокситов, то в них, согласно литературным данным (1) и нашим исследованиям, количество легкорастворимого Cl резко изменяется и колеблется от 0 до 87% по отношению к общему содержанию этого элемента в бокситах. Часть Cl в бокситах может замещать ион гидроксила в решетках минералов гидроокисей алюминия и железа или же находиться в сорбированном состоянии на их поверхности и поверхности глинных минералов.

Все изложенное позволяет в конечном итоге прийти к важному и в научном, и в практическом отношении выводу о пресноводной в большинстве случаев обстановке накопления бокситов, залегающих как среди терригенных, так и среди карбонатных пород.

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья

Поступило  
30 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Behne, *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 3, № 4 (1953). <sup>2</sup> K. У. Корренс, В сборн. Физика и химия Земли, ИЛ, 1958. <sup>3</sup> В. А. Теляков и др., В сборн. Новые данные по геологии бокситов, в. 1, 1973. <sup>4</sup> В. А. Теляков и др., *Геохимия*, № 8 (1974). <sup>5</sup> А. В. Виноградов, *Геохимия*, № 7 (1962). <sup>6</sup> К. К. Турекян, К. Н. Wederohl, *Bull. Geol. Soc. Am.*, v. 72, № 2 (1961). <sup>7</sup> M. K. Horon, A. S. Adams, *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 34, 840 (1966). <sup>8</sup> Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина, *Геохимия*, № 6 (1962). <sup>9</sup> Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина, *Геохимия*, № 4 (1962). <sup>10</sup> А. П. Виноградов, *Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах*, Изд. АН СССР, 1957. <sup>11</sup> В. А. Теляков, *Confer. on Bauxite Geology, Budapest*, 4-8 IX, 1969. *Ann. Inst. Geol. Publ. Hungarici*, v. 54, Fasc. 3, Budapest, 1970. <sup>12</sup> В. А. Теляков и др., ДАН, т. 202, № 6 (1972).