

В. Е. ЗАКРУТКИН, Е. Б. БУШУЕВА

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТИТАНА В БЕМИТЕ И ГИББСИТЕ ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 26 VI 1975)

Титан является постоянной примесью в бемите и гиббсите. Относительно формы его нахождения в этих минералах сведения разноречивы. Одни исследователи (^{1, 2}) связывают титан с тонкодисперсными собственными минералами, другие (³) считают, что он является изоморфной примесью. По мнению С. И. Бенеславского (⁴), в минералах гидроокиси алюминия возможны обе формы титана. Между тем, выяснение формы титана в бемите и гиббсите имеет не только принципиальное, но и генетическое значение.

Ранее одним из авторов (⁵) была предпринята попытка подойти к решению этого вопроса путем использования фазового химического и рентгеноструктурного анализов. При этом установлено, что в гиббсите преобладающая форма титана собственно минеральная, а в бемите — изоморфная. Однако потребовались новые эксперименты с привлечением оригинальных методик, чтобы доказать правильность сделанных выводов.

Цель настоящей работы — установить формы нахождения титана в минералах гидроокиси алюминия — бемите и гиббсите при помощи метода и.-к. спектроскопии, большие возможности которого для решения подобных задач хорошо известны.

Материалом исследования служили наиболее очищенные фракции титаносодержащих бемита и гиббсита из бокситов Южного Тимана и образец гидротермального беститанового бемита из Вишневых гор. Эти фракции выделялись из проб боксита, заводом обогащенного интересующим нас минералом, путем многократного центрифужного разделения в тяжелых жидкостях. Чистота материала контролировалась химическим, термическим и рентгеновским анализами. Бемитовые фракции оказались практически мономинеральными. В двух гиббситовых фракциях обнаружено около 5% бемита и около 10% каолинита.

Запись и.-к. спектров образцов бемита и гиббсита велась на инфракрасном спектрофотометре ИК-20 («Карл Цейс», ГДР) в интервале длин волн 400—4000 см⁻¹. Препараты готовились методом осаждения на пластинку КВг минерального порошка с размером частиц <5 мкм из его взвеси в бутиловом спирте. И.-к. спектры поглощения исследуемых образцов представлены на рис. 1, их химический состав — в табл. 1. И.-к. 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 см⁻¹, где замечены основные изменения.

При сравнении и.-к. спектров беститанового и титаносодержащих бемитов выявляется следующая особенность: появление у последних на коротковолновом плече полосы 535 см⁻¹ Al—O-колебаний пика 575 см⁻¹, интенсивность которого возрастает соответственно увеличению содержания TiO₂.

Отсутствие полосы 575 см⁻¹ у вишневогорского бемита, ее появление и увеличение относительной интенсивности с увеличением содержания тита-

на в образцах бемита из бокситов свидетельствуют о связи этой полосы с присутствием титана и колебаниями Ti—O-связей. Проявление в области 500–600 см⁻¹ валентных колебаний Ti—O в соединениях с титаном в октаэдрической координации подчеркивалось многими исследователями ((⁶, ⁷) и др.). Присутствие собственных соединений TiO₂ не должно оказывать влияние на характер и.-к. спектров бемита, поскольку ни рутил, ни анатаз не дают четких и узких полос поглощения (⁸). Тем не менее, мы все же провели изучение влияния анатаза на характер и.-к. спектров

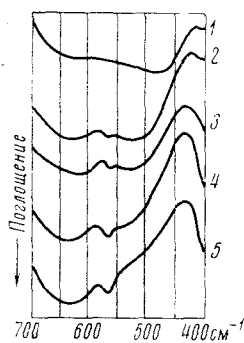


Рис. 1

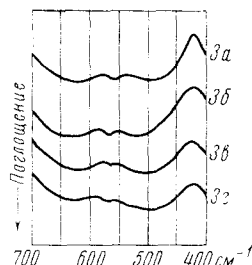


Рис. 2

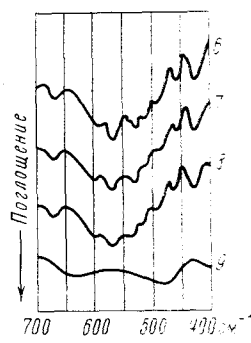


Рис. 3

Рис. 1. И.-к. спектры бемита из Вишневых гор (1) и из бокситов Южного Тимана (2–5)

Рис. 2. И.-к. спектры искусственных смесей бемита и анатаза. Состав образцов (%): 3а – бемит 95, анатаз 5; 3б – бемит 90, анатаз 10; 3в – бемит 85, анатаз 15; 3г – бемит 80, анатаз 20

Рис. 3. И.-к. спектры гиббсита (6–8) и искусственного бемита (9)

бемита. Для этого приготовлены и сняты искусственные смеси указанных минералов с различными их соотношениями. При рассмотрении и.-к. спектров (рис. 2) видно, что с возрастанием в смеси доли анатаза разрешающая способность полосы 575 см⁻¹ в бемите заметно ухудшается. Полоса 575 см⁻¹ 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 см⁻¹ фиксируется также на и.-к. спектре гиббсита (рис. 3). Однако отсутствие ее связи с колебаниями Ti—O отчетливо видно при сравнении спектров беститанового гиббсита и его титансодержащего аналога. Более того, с возрастанием в

Таблица 1

Химический состав бемитовых и гиббситовых фракций (%)

Минерал	№ обр.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	П.л.п.
Бемит	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
Гиббсит	6	64,58	0,44	0,40	с.г.	34,47
	7	58,85	5,02	0,96	2,34	30,72
	8	57,92	5,44	1,03	3,88	29,82

гиббсите количества TiO_2 разрешающая способность полосы 575 см^{-1} 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^{-1} связано, скорее всего, с колебаниями $\text{Al}-\text{O}$, отражающими неравномерность связей между алюминием и кислородом.

Таким образом, результаты и.к. спектроскопии подтверждают сделанные ранее выводы об изоморфной форме титана в бемите и собственно-минеральной — в гиббсите.

Ведущая роль в реализации двух форм вхождения элемента в состав минерала принадлежит кристаллохимическим факторам, среди которых наиболее «жестким» является координационное число ⁽⁹⁾, с изменением которого существенно меняются межатомные расстояния и, следовательно, возникает объективная причина, влияющая на степень совершенства (емкость) изоморфизма. Как отмечалось ранее ⁽⁵⁾, 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 ⁽¹⁰⁾, 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 собственно-минеральной, 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 моногидраты глинозема (в том числе и бемит) образуются в результате дегидратации гиббсита в течение стадий диагенетического и катагенетического преобразования рудного вещества ⁽¹¹⁾. Но с такой позиции трудно объяснить присутствие на территории Южного Тимана и в других районах бокситов бемитового и гиббситового типов, имеющих одно и то же стратиграфическое положение и близкие геолого-структурные условия залегания. Этот факт, равно как и структурная 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 экспериментами Ж. Педро и его сотрудников ⁽¹²⁾ уже удалось получить бемит из каолинита и других алюмосиликатов в условиях, максимально приближающихся к природным. Основная роль в реализации той или иной минеральной формы гидроокиси алюминия принадлежит, по-видимому, физико-химическим условиям среды бокситообразования ^(4, 13).

Вместе с тем очевидно, 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 собственно-минеральная, то естественно, что в процессе обезвоживания она унаследуется и вторичным бемитом. В этой связи на и.к. спектрах последнего полоса поглощения в области 575 см^{-1} , присущая колебаниям TiO_6 -октаэдров, должна 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 титансодержащего гиббсита (обр. 3) в условиях автоклава в водной слабощелочной среде ($\text{pH} \sim 8$) при температуре 160° в течение 24 час. Принадлежность полученного продукта к бемиту, помимо и.к. спектроскопии, подтвердилась термическим и рентгеновским

анализами. Как и следовало ожидать, на и.-к. спектре вторичного бемита полоса 575 см^{-1} , характерная для первичных титансодержащих бемитов, не обнаружена (см. рис. 3).

Ростовский государственный университет
Институт геологии
Коми филиала Академии наук СССР
Сыктывкар

Поступило
11 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Рожкова, А. Н. Лямина, Сов. геол., № 29 (1948). ² А. К. Гладковский и др., Состояние и задачи советской литологии, т. 2, М., «Наука», 1970.
³ А. А. Мигдисов, Автореф. канд. дисс., ГЕОХИ АН СССР, 1964. ⁴ С. И. Бенеславский, Минералогия бокситов, М., Госгеолтехиздат, 1963. ⁵ В. Е. Закруткин и др., Литол. и полезн. ископ., № 6 (1973). ⁶ P. Tarte, Nature, № 2 (1961). ⁷ И. И. Плюснина, Л. А. Зайцева, Изв. АН СССР, сер. геол., № 9 (1971). ⁸ Е. С. Рудницкая, Т. А. Зиборова, Геол. рудн. месторожд., № 4 (1967). ⁹ А. С. Поваренных, Геохимия, М., «Наука», 1972. ¹⁰ Е. Н. Семенов, Тр. ИМГРЭ АН СССР, в. 17, 1963. ¹¹ С. Г. Вишняков, ДАН, т. 88, № 3 (1953). ¹² Ж. Педро, Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород, М., «Мир», 1971. ¹³ В. Н. Григорьев, Геол. рудн. месторожд., № 5 (1970).