

№

**А.Н. ПАЧАДЖАНОВ**

**ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ  
ГЕОХИМИИ  
НИОБИЯ И ТАНТАЛА  
В ОСАДОЧНОМ  
ПРОЦЕССЕ**

ДУШАНБЕ—1975

Та

АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ХИМИИ

---

550.4:552.14

Д. Н. ПАЧАДЖАНОВ

1304  
ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ  
ГЕОХИМИИ НИОБИЯ  
И ТАНТАЛА  
В ОСАДОЧНОМ ПРОЦЕССЕ

Ответственный редактор —  
член-корреспондент АН СССР  
А. Б. РОНОВ



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ДОНИШ»  
ДУШАНБЕ — 1975

В книге впервые рассматривается поведение ниобия и тантала в процессах выветривания различных изверженных и метаморфических пород (на примере Украинского кристаллического массива), осадкообразования в гумидном (Яснополянский бассейн Русской платформы) и аридном (нижнемеловой бассейн Таджикской депрессии) бассейнах седиментации.

Особое внимание уделено вопросам распределения и форм нахождения изучаемых элементов в различных генетических типах бокситов. Делается попытка объяснить выявленные закономерности на основе химии ниобия, тантала и близких к ним элементов в водных растворах.

Книга рассчитана на специалистов-геохимиков, химиков-аналитиков и студентов указанных специальностей.

П  $\frac{0-2-9-2-017}{M502-75}$  36-74

© ИЗДАТЕЛЬСТВО «ДОНИШ», 1975 г.

## ОТ РЕДАКТОРА

Ниобий и тантал принадлежат, согласно классификации В. М. Гольдшмидта, к группе элементов-гидролизатов. Близкое строение внешних оболочек и относительно высокий заряд определяют положение элементов этой группы в центральном поле диаграммы ионных потенциалов и объясняют трудность их разделения в водных растворах и общую способность к гидролизу их соединений.

Осадочная геохимия редких элементов-гидролизатов до последнего времени оставалась слабоизученной. В начале 60-х годов в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР проводились систематические исследования геохимии элементов-гидролизатов (Al, Ti, Ga, Zr, Ni, Nb, Ta, Th, Tr и др.) в осадочном цикле. В этих работах активное участие принял автор монографии Д. Н. Пачаджанов. Он взял на себя ответственность за осуществление одной из наиболее трудных серий исследований, связанных с экзогенной геохимией ниобия и тантала. Имевшиеся к тому времени сведения о распределении ниобия и тантала в корях выветривания, бокситах и осадочных породах ограничивались единичными и далеко не всегда точными результатами анализов, приведенными в статьях В. М. Гольдшмидта (1937), К. Ранкамы (1944, 1948), М. Гордона и К. Мюрата (1952), М. Флейшера с сотр. (1952), К. Ф. Терентьевой (1958) и некоторых других геохимиков. Теоретические обобщения о поведении ниобия и тантала в условиях выветривания и седиментации находились в стадии становления, были крайне схематичными. Почти ничего не было известно о формах нахождения ниобия и тантала, их соотношениях с другими элементами-гидролизатами на разных стадиях осадочного процесса. Такое состояние знаний в значительной мере определялось низкой чувствительностью и большой трудоемкостью выполнения анализов на ниобий и тантал.

Для получения более достоверных и систематических результатов необходимо было, с одной стороны, поднять чувствительность и воспроизводимость методов определений нио-

бия и тантала, а с другой—привлечь в сферу исследований более представительный каменный материал, характеризующий важнейшие стадии осадочного цикла (выветривание, перенос, седиментация) в разных фациально-климатических обстановках. Осуществить первую задачу помогла Д. Н. Пачаджанову разносторонность его знаний и опыт экспериментальной работы, приобретенные им на кафедре геохимии МГУ. Опыт химика-аналитика и эрудиция геохимика определили успех исследований, проводимых Д. Н. Пачаджановым. В результате длительных экспериментов Д. Н. Пачаджанову удалось усовершенствовать спектрохимический метод определения ниобия и тантала применительно к геологическим объектам, повысив его чувствительность на один—два порядка. Реализации второй задачи способствовали исследования сотрудников лаборатории геохимии осадочных пород, в которых участвовал и автор книги. За несколько полевых сезонов был собран обширный каменный материал, характеризующий профили кор выветривания по важнейшим типам изверженных и метаморфических пород Украинского и Балтийского щитов. Собраны были также керны многочисленных скважин, вскрывших разрезы яснополянских и фаменских отложений, представляющих разные фациальные зоны типичного гумидного и типичного аридного бассейнов седиментации Русской платформы. Эти сборы были дополнены пробами бокситов из месторождений СССР и некоторых зарубежных стран, впоследствии—последовательными разрезами аридных континентальных и прибрежно-морских осадков Таджикской депрессии.

Аналитическое изучение собранного каменного материала и последующее обобщение полученных результатов с позиций современной физико-химии привели Д. Н. Пачаджанова к открытию новых закономерностей в осадочной геохимии ниобия и тантала. Автор установил формы нахождения этих элементов в продуктах выветривания материнских кристаллических пород, глинистых осадках и бокситах и определил их связи с алюминием, титаном и цирконием.

Обобщение эмпирически установленных фактов оказалось возможным благодаря тому, что Д. Н. Пачаджанов глубоко изучил литературу по физико-химии Ni, Ta, Ti и других близких к ним элементов, а также современное состояние теории химии координационных соединений. В свете основных идей этой теории автором была высказана достаточно обоснованная гипотеза о том, что гидролиз соединений элементов-гидролизатов в геологических процессах происходит по сходной схеме у каждого элемента этой группы и сопровождается образованием многоядерных полимерных комплексов, их постепенным разрастанием до размеров колло-

идных частиц и последующим осаждением в виде гидроокисей. Изучение распределения ниобия и тантала в разных фракциях глины привело автора к заключению об изоморфном замещении этими элементами титана и алюминия в кристаллических решетках глинистых минералов. Обнаруженные Д. Н. Пачаджановым факты частичного разделения ниобия и тантала в глинистых осадках гумидного бассейна были связаны им с образованием комплексных соединений различной устойчивости и с некоторыми различиями свойств ниобия и тантала в многокомпонентных системах, включающих титан, цирконий, торий и другие элементы. Автору удалось установить также, что нарушение соотношений ниобия и тантала возрастает с увеличением количества органического вещества, захороненного в глинистых осадках. Делается попытка объяснить механизм этого явления.

Эти и многие другие не известные ранее данные определяют уникальность книги Д. Н. Пачаджанова, раскрывающей факторы совместного накопления ниобия и тантала в остаточных продуктах и причины частичного их разделения при изменении физико-химических условий среды выветривания и седиментации. По тонкости экспериментального исполнения и глубине физико-химических и геохимических обобщений работа Д. Н. Пачаджанова находится на уровне лучших мировых работ подобного рода. Я не сомневаюсь в том, что монография привлечет к себе внимание специалистов и будет содействовать дальнейшему прогрессу осадочной геохимии элементов-гидролизатов.

А. Б. РОНОВ

---

## ВВЕДЕНИЕ

Геохимия редких и рассеянных элементов в осадочных процессах остается до сих пор мало изученной. В частности, наши знания о поведении ниобия и тантала в зоне выветривания и области седиментации основываются на единичных данных, имеющихся в работах В. М. Гольдшмидта (1937), К. Ранкамы (1944, 1948), М. Гордона и К. Мюраты (1952), М. Флейшера с сотр. (1952), К. Ф. Терентьевой (1959) и некоторых других. Такое положение в значительной степени обусловлено низкой чувствительностью и чрезвычайной трудоемкостью известных методов анализа ниобия и тантала.

Цель нашего исследования — изучить особенности поведения и характер распределения ниобия и тантала в процессе образования некоторых осадочных пород. Схематически осадочный процесс можно представить в следующем виде: выветривание пород—перенос продуктов выветривания—отложение осадочного материала—преобразование осадков в породы. Данная схема, охватывающая главные этапы гипергенного (малого) геохимического цикла миграции вещества, была положена в основу подбора материала для проведения намеченного исследования.

Поведение ниобия и тантала в процессах выветривания изучалось на примере древних кор выветривания, развитых на породах Украинского кристаллического щита, Октябрьского массива (Приазовье) и восточного склона Балтийского щита (район Северо-Онежских бокситовых месторождений).

Для характеристики поведения рассматриваемых элементов в процессе осадкообразования в бассейне седиментации были проанализированы средние пробы глин, отобранные из различных фациальных зон Яснополянского бассейна нижнего карбона Московской синеклизы, а также пробы типично аридных фаменских глин Русской платформы и нижнемеловых отложений Таджикской депрессии. Кроме того, были проанализированы на содержание ниобия и тантала современные глубоководные океанические осадки.

Среди осадочных пород особый интерес вызывают бокситы, в которых накапливается целый ряд элементов и среди них—алюминий, титан, галлий, скандий, цирконий и т. д. В 1952 г. американские исследователи М. Гордон и К. Мюрата, позднее М. Флейшер с сотрудниками обратили внимание на значительное накопление ниобия в бокситах, развивающихся по нефелиновым сиенитам, причем его концентрации достигали таких значений, которые давали возможность извлечения его в качестве побочного продукта при производстве глинозема.

О нахождении же тантала в бокситах сведения практически отсутствуют.

Данная работа—часть коллективных исследований, проводимых в лаборатории геохимии осадочных пород ГЕОХИ АН СССР под руководством доктора геолого-минералогических наук, проф. А. Б. Ронова и продолженных в лаборатории геохимии и аналитической химии Института химии АН Таджикской ССР.

Каменный материал для настоящего исследования собирался автором в течение 1960 и 1961 гг. и 1966—1970 гг. Средние пробы глины Русской платформы получены от А. А. Мигдисова и А. Б. Ронова. Анализировались также пробы бокситов из месторождений СССР и некоторых зарубежных стран, которые были любезно предоставлены Г. И. Бушинским, А. К. Гладковским, И. Д. Николаевым, В. А. Теняковым, К. Ф. Терентьевой, П. В. Орловой и Ф. Г. Пасовой. Этим товарищам автор выражает свою глубокую признательность.

Для выполнения данной работы автор ознакомился с методами определения ниобия и тантала в ВИМСе (Москва) и ИОНХе (Одесса), где были получены ценные консультации А. К. Русанова, Т. И. Тарасовой, Л. И. Земцовой и Н. А. Фуги.

Аналитическая часть работы выполнялась в лаборатории геохимии осадочных пород, в спектральной лаборатории ГЕОХИ АН СССР и в лаборатории геохимии и аналитической химии Института химии АН Таджикской ССР.

В процессе проведения анализов автор пользовался советами Л. М. Иванцова, Ю. И. Беляева, Л. А. Борисенко, Г. Н. Билимович, В. А. Венкиной, В. И. Корсун.

Автор считает своим приятным долгом выразить признательность Г. А. Бандуркину, Н. К. Власовой, Ю. П. Гирину, И. Карповой, А. А. Мигдисову и Д. С. Порывкину за дружескую помощь и поддержку во время выполнения настоящей работы.



## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБИЯ И ТАНТАЛА

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ  
НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Ниобий и тантал были открыты в самом начале XIX в. (1801 и 1802 гг. соответственно). Они относятся ко второй подгруппе пятой группы периодической системы элементов Менделеева и имеют порядковые номера 41 и 73. Атомный вес ниобия 92,91 и тантала 180,88.

Для тантала известны два природных изотопа:  $Ta^{180}$  и малораспространенный изотоп  $Ta^{181}$  [1]. Природный ниобий состоит полностью из стабильного изотопа  $Nb^{93}$  [2]. Ниобий и тантал соответственно обладают электронными оболочками  $4d^4 4f^5 s$  и  $5d^3 5f^6 s^2$ .

Близость атомных ( $Nb - 1,45 \text{ \AA}$ ,  $Ta - 1,47 \text{ \AA}$  [3]) и ионных радиусов (около  $1,69 \text{ \AA}$ ) вследствие «лантанидного сжатия» и однотипность строения электронных оболочек ниобия и тантала обуславливают однотипность их химических свойств, а также тесную связь обоих элементов в природных процессах.

Вместе с тем существуют и некоторые различия химических свойств, которые являются причиной возможного разделения ниобия и тантала как в ходе лабораторного аналитического исследования, так и в природных процессах.

Несколько различна основность ниобия и тантала, что обуславливает небольшие различия в ионных потенциалах (отношение валентности к радиусу иона), при этом тантал обладает несколько более основными свойствами [4]. Кроме того, несколько различна конфигурация их электронных оболочек [4].

Атом ниобия в основном состоянии обладает пятью незаполненными электронами (табл. 1 и 2), т. е. уже в этом состоянии может образовывать химические связи всеми валентными электронами. Иначе заполнены ячейки внешней электронной

орбиты у тантала. Здесь имеется два спаренных электрона и при взаимодействии с каким-либо элементом необходим толчок для перехода одного из спаренных электронов на нижележащую (d) или на более удаленную от ядра (P) орбиту. Наличие двух спаренных электронов поэтому вызывает большую химическую инертность тантала в различных реакциях по сравнению с ниобием [4].

Основной валентностью ниобия и тантала является валентность +5, хотя и синтезированы соединения с валентностью +4, +3, +2 и даже +1 [5—7], которые в природных условиях, по-видимому, не существуют. В литературе описывались случаи нахождения в природе самородных металлов ниобия и тантала, при ближайшем изучении, однако, оказавшихся карбидами этих элементов [8, 9].

Простые соединения—хлориды, бромиды и т. д.—мало характерны для ниобия и тантала. Обычно они синтезируются при высоких температурах (200° и более) и в водной среде быстро гидролизуются с образованием соответствующей кислоты и гидроокисей ниобия и тантала [10, 11].

Наличие свободных ячеек (см. табл. 2) на орбитах d, S и P атомов ниобия и тантала создает возможность образования ковалентных связей, что является одной из предпосылок для комплексообразования. Комплексообразованию способствуют также сравнительно небольшие ионные радиусы и высокие заряды обоих элементов, обуславливающие значительное поляризующее действие их ионов на другие ионы и молекулы. Устойчивость комплексных соединений при этом падает от ниобия к танталу [4]. Характерной чертой комплексных соединений ниобия и тантала, за редким исключением, является присоединение металла к аниону посредством атомов кислорода.

Широко известны комплексные соединения ниобия и тантала с фтором—фторотанталат калия  $K_2TaF_7$  и фторониобат калия— $K_2NbF_4$ . Фторониобат калия значительно более растворим в воде, чем аналогичная соль тантала. Это различие в растворимостях вышеуказанных соединений используется для разделения ниобия и тантала [4, 12—14]. Не исключена возможность, что в геологических процессах, идущих с большим участием фтора (поздние стадии пегматитового процесса, грейзенизация и т. д.), этот фактор оказывал влияние на разделение ниобия и тантала.

Среди сложных соединений ниобия и тантала выделяются ниобаты и танталаты одно- и двухвалентных металлов, обладающие различной устойчивостью. Растворимость безводных метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов  $ЭМО_3$ , где Э—одновалентный щелочной элемент, а М—Nb или Ta, ма-

ла и уменьшается с увеличением атомного номера щелочного элемента ( $K > Na > Li > Rb > Cs$ ) [15, 16].

Растворимость безводных метатанталатов и метаниобатов железа, кальция и других двухвалентных элементов очень низкая [17], как это видно из табл. 3 [15].

Водные танталаты и ниобаты представляют собой сложные акваполисоединения с переменным соотношением щелочных элементов и  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ . Например, пентатанталат натрия имеет строение— $Na_{14}Ta_{10}O_{32} \cdot 29 H_2O$ , а гексатанталат натрия— $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 26 H_2O$  [18]. Интересно отметить, что танталаты и ниобаты калия, в отличие от аналогичных соединений натрия, сравнительно хорошо растворимы в водных растворах [1].

В присутствии винной, лимонной, а также минеральных кислот ниобий и тантал осаждаются фосфористой ( $H_3PO_3$ ) и фосфорноватистой ( $H_3PO_2$ ) кислотами в виде малорастворимых соединений. Это осаждение не происходит в нейтральных и щелочных растворах [19].

И. П. Алимарин и Т. А. Бурова [19] установили, что в шавелевокислом растворе, содержащем минеральную кислоту, фосфорноватистая кислота образует нерастворимый осадок только с танталом, в то время как почти весь ниобий остается в растворе.

Устойчивые соединения с серной кислотой известны только для ниобия. Н. Г. Горощенко удалось получить нерастворимые в воде и устойчивые к гидролизу сульфатные соединения состава  $Nb_2O_4SO_4$  и  $Nb_3O_3(SO_4)_2$  [23, 24]. Подобные сульфаты тантала в среде, содержащей воду, по-видимому, не образуются [25].

Ниобий и тантал образуют довольно устойчивые комплексные соединения с винной и шавелевой кислотами [13, 26—29]. Однако для геохимических исследований важны комплексные соединения ниобия и тантала с органическими кислотами, распространенными в природных условиях.

Н. А. Тютина и В. Б. Алесковский [30] показали, что в присутствии фульвокислот растворимость ниобия в водных средах увеличивается, что объясняется образованием устойчивых комплексных соединений. Подобные комплексы образуют, по-видимому, и тантал. Механизм образования комплексов ниобия и тантала с фульвокислотами, вероятно, аналогичен процессу комплексообразования с  $\alpha$ -оксикислотами, строение которых близко к строению фульвокислот [31].

Сравнительное изучение комплексообразования ниобия и тантала показывает, что ниобий более склонен к образованию устойчивых комплексных соединений с органическими аддендами, чем тантал, при этом наибольшая устойчивость комплексов отмечается при увеличении рН среды до 2,5—5,0 [31, 32].

Для образования комплексов ниобия и тантала обычно необходимо гораздо меньшее количество органической кислоты, чем это требуется по стехиометрическому расчету, вследствие образования полиядерных комплексов [26, 32].

### СОСТОЯНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В РАСТВОРАХ

Чрезвычайно высокое сродство ниобия и тантала к кислороду, а также сильное поляризующее действие их как катионов с большим зарядом и небольшим радиусом на молекулы воды и ион гидроксила обуславливают интенсивное гидролитическое разложение большинства соединений и образование энергетически устойчивых кислородсодержащих ионов. Большая склонность элементов к гидролизу приводит к образованию в водных растворах металлоподобных катионов:  $M_mO_n^{+(W \cdot n - 2n)}$ , где  $W$  — валентность металла,  $m$  — число атомов металла и  $n$  — число атомов кислорода [4]. Такие ионы известны практически для всех высоковалентных элементов, склонных к гидролизу — Nb, Ta, Zr, Th, U, Al и т. д.

С другой стороны, для ниобия и тантала, также как и для близких к ним элементов Ti, Zr, U и т. д., характерно образование при гидролизе полимерных молекул, размеры которых, постепенно возрастая с течением гидролиза, достигают размеров коллоидных частиц [33—36].

Поэтому в водных растворах соединений ниобия и тантала в равновесии находится несколько форм, что можно выразить в виде следующей схемы:

мономерные ионы  $\rightleftharpoons$  полимеры  $\rightleftharpoons$  коллоидные частицы.

При наличии в системе анионов, образующих с ниобием и танталом прочные комплексы (F-ион, оксалат-ион и т. д.), равновесие сдвигается влево. При этом благодаря более сильной, по сравнению с ниобием, тенденции тантала к гидролизу и полимеризации мономерные виды тантала, по-видимому, не образуются даже в очень кислых растворах [37, 38].<sup>2</sup>

Степень полимеризации снижается также с уменьшением концентрации металла в растворе [38].

Интересно отметить, что в 3%-ном растворе винной кислоты состоящие ниобия при изменении его концентрации от ра-

<sup>1</sup> Интересно, что даже в концентрированных соляной и серной кислотах существование пентавалентных ионов  $Me^{+5}$  не доказано [6].

<sup>2</sup> Состояние макроколичеств ниобия и тантала в различных кислотах (соляной, серной и т. д.) обсуждалось в ряде работ [39, 40]. Мы не будем здесь останавливаться на этом вопросе, так как, по-видимому, в природных условиях кислые растворы с высокими концентрациями ниобия и тантала не встречаются.

диохимических количеств ( $\sim 10^{-10}$  мг/мл) до 0,25 мг/мл практически не меняется, и только при концентрации 0,5 мг/мл доля коллоидной формы возрастает (т. е. начинается интенсивная полимеризация). Для тантала в этих же условиях полимеризация начинается при более низких концентрациях (около  $6,8 \cdot 10^{-8}$  мг/мл) [38].

В поверхностных водах, по данным Н. А. Тютиной [41], фоновые содержания ниобия лежат в пределах 2—4 мкг/л (или  $2-4 \cdot 10^{-3}$  мг/мл). Определений содержания тантала в водах не проводилось, но на основании среднего отношения Nb/Ta для изверженных пород, равного 11,4 [9, 42], мы можем предположить, что его содержание будет примерно в десять, а может быть и в большее число раз меньше, чем содержание ниобия, — около 0,2—0,4 мкг/л ( $2-4 \cdot 10^{-7}$  мг/мл).

Как видно из этих данных, количество ниобия и тантала приближается к радиохимическим количествам. Следовательно, мы можем предположить, что закономерности, устанавливаемые при изучении радиохимических и приближающихся к ним количеств ниобия и тантала, будут в какой-то мере справедливы и в случае тех количеств элементов, которые встречаются в природных поверхностных водах.

При изучении состояния микроколичеств ниобия и тантала было установлено, что в водных растворах существует по крайней мере четыре формы: катионы, нейтральные комплексы, анионные комплексы и коллоиды, причем последние присутствуют практически при всех значениях рН [38, 43—45].

И. В. Старик и П. А. Скульский [46] нашли, что до рН=2 ниобий находится в ионном состоянии, а при рН $\sim$ 2 в растворе существуют в той или иной степени гидролизованные ионы, а также коллоиды.

Н. А. Тютина и В. Б. Алесковский [30] изучили состояние ниобия в растворе гексаниобата натрия ( $\text{Na}_{14}\text{Nb}_{12}\text{O}_{37}$ ) в интервале рН=5—10. Ими было установлено, что, например, при концентрации  $2,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л весь ниобий присутствует в виде гексаниобата вплоть до рН=8. При дальнейшем увеличении щелочности раствора усиливается процесс полимеризации и коллоидообразования. Присутствие фульвокислот в растворе значительно задерживает эти процессы (рН гидролиза смещается в щелочную область).

Исследования состояния микроколичеств ниобия и тантала в растворах винной кислоты [38] показали, что ниобий образует комплексные соединения в области рН=0,5—3,5 и рН=5—10 (соответственно максимальное развитие коллоидных форм в области рН=3,5—5), а комплексы тантала существуют в области рН=2—4 и рН=8—9 (максимальное количество коллоидов в области рН=4—8). Отсюда следует,

что в целом формы существования тантала и ниобия аналогичны, различие лишь в том, что при равной концентрации обоих элементов полимеризация и коллоидообразование у тантала начинаются при более низких значениях рН и протекают в более широкой области значений рН среды.

Разница в рН начала гидролиза и полимеризации, по-видимому, значительно стирается в случае нахождения этих элементов в поверхностных природных водах вследствие более чем десятикратного преобладания ниобия над танталом, которое можно ожидать, основываясь на их распространенности в различных породах.

#### **ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ВОЛЬФРАМА, ТОРИЯ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Как уже упоминалось ранее, для ниобия и тантала характерна чрезвычайно высокая склонность к гидролизу, полимеризации и коллоидообразованию в водных растворах. Даже в очень кислых водных средах оба элемента частично гидролизуются [43]. Этим же свойством обладают также и соседние к ниобию и танталу элементы в периодической системе—Ti, Zr, Hf, Th, W, Mo [33—36].

Как показал ряд исследований [4, 13], высокая склонность Nb, Ta, Zr, Ti и др. к коллоидообразованию приводит к сильному взаимному влиянию этих элементов при совместном нахождении в водных растворах. Это явление известно в литературе как «потеря индивидуальности» [13]. Сущность его заключается в том, что характерные свойства каждого элемента, взятого в отдельности, сильно отличаются от свойств, проявляемых им в сложной смеси<sup>3</sup>.

Так, продукт совместного гидролиза соединений ниобия и тантала, в котором количественно преобладает тантал, ведет себя аналогично индивидуальной гидроокиси тантала и, наоборот, в случае преобладания ниобия—подобно гидроокиси ниобия [4]. Степень и характер изменения свойств зависит в основном от состава многокомпонентной системы и относительных количеств составляющих ее элементов.

Последнее обстоятельство чрезвычайно важно учитывать при рассмотрении поведения ниобия и тантала в при-

<sup>3</sup> Механизм взаимного влияния этих элементов рассматривается в работах [4, 13, 47]. Мы отметим только, что одни авторы [13] считают основной причиной этого явления изоморфизм в коллоидных растворах; другие [47]—образование сложных соединений типа гетерополикислот; третьи [4]—адсорбционные явления в коллоидных системах. Эти исследователи в основе указанного явления видят склонность элементов к полимеризации и коллоидообразованию.

родных процессах, так как ниобий и тантал в них тесно связаны с Ti, Zr, W и другими элементами. Все природные системы, будь то высокотемпературные постмагматические растворы или поверхностные воды, представляют собой многокомпонентные системы. Естественно, что в каждом конкретном случае соотношение элементов различно и вследствие этого взаимное влияние их друг на друга должно проявляться в разной степени. Поэтому необходимо кратко остановиться на тех особенностях взаимного влияния Nb, Ta, Ti, Zr при разных их соотношениях, которые известны в основном из аналитической химии. Они описаны в работах Шеллера, Алимарина и др. [4, 13].

1. При гидролизе соединений ниобия и тантала образуются коллоидные растворы, при этом устойчивость коллоидов гидроокиси ниобия более высокая. Однако разделение ниобия и тантала, основанного на различной устойчивости коллоидов, не происходит—в осадок гидроокиси тантала захватывается и ниобий [4, 13, 48].

2. Щавелевокислые растворы тантала с титаном неустойчивы и при действии на них аммиака выделяют осадок гидроокисей. Из щавелевокислого раствора, содержащего только ниобий, аммиак осаждает не более 50% ниобия. В присутствии же тантала и титана осаждение ниобия происходит полностью [49].

3. Свежеосажденная гидроокись ниобия переходит в раствор при воздействии азотной, соляной и серной кислот. При наличии примеси тантала эта способность теряется. Примесь титана вызывает повышенную растворимость геля гидроокисей ниобия и тантала [4, 50].

4. Особенно сильное взаимное влияние отмечается у титана и ниобия. При разделении этих элементов известными методами титан удерживает часть Nb(Ta) в растворе и частично сам переходит в осадок земельной кислот (сумма  $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ ). С ростом отношения Ti/Nb + Ta влияние титана на Nb(Ta) усиливается. Взаимная «маскировка» титана и тантала проявляется в несколько меньшей степени, чем титана и ниобия.

Отсюда становится понятным поведение ниобия в ходе отделения ниобия и тантала от титана при различном соотношении этих элементов; в случае возрастания доли тантала в смеси Ti, Nb, Ta количество ниобия, следующего за ним в осадок, также увеличивается (уменьшается количество ниобия, находящегося в растворе вместе с титаном). Если же возрастает доля титана в смеси, то увеличивается и количество ниобия, остающегося в растворе, т. е. с ростом отношения Ti/Nb + Ta отношение Nb/Ta в осадке уменьшается [4, 13, 51, 52].

5. Влияние циркония аналогично влиянию титана, с той лишь разницей, что цирконий и тантал оказывают большее воздействие друг на друга, чем цирконий и ниобий [53]. «Маскировка» цирконием ниобия и тантала в присутствии титана заметно усиливается [13, 54]. Влияние гафния на ниобий и тантал сказывается в меньшей степени, чем влияние циркония [53]. Отмечается взаимное влияние титана и циркония [4, 13].

6. Меньше, чем в вышеприведенных случаях, нарушение «индивидуальности» вызывает торий, большие количества которого задерживают гидролиз соединений ниобия и тантала [55].

7. Задерживает гидролитическое разложение соединений ниобия и тантала присутствие в растворе вольфрама и молибдена. В свою очередь, последние соосаждаются с гидроксидами ниобия и тантала [4].

Таким образом, в многокомпонентной системе, содержащей ниобий, тантал, титан, цирконий и некоторые другие элементы, для которых характерны при гидролизе полимеризация и коллоидообразование, поведение, свойственное для каждого элемента в отдельности, в значительной степени меняется. Степень и характер этих изменений зависит от состава системы и количественного соотношения элементов в ней. Если расположить элементы по степени влияния их на свойства ниобия и тантала, то получаются следующие ряды:  $Ti > Zr > Ni > Th$ , в котором отмечается несколько большее влияние титана на ниобий, чем на тантал, а циркония на тантал, чем на ниобий, и  $Cr - Mo - W - U$ , в котором большее воздействие на ниобий и тантал оказывает вольфрам, чем молибден, уран и хром [4].<sup>4</sup>

В присутствии аддендов, с которыми вышеуказанные элементы образуют устойчивые комплексные соединения (органические анионы, F-ион), нарушения индивидуальности не происходит и различия в свойствах (в частности, pH начала гидролиза) обуславливают возможность их разделения [4, 13].

#### **КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ ГИДРООКСИДЕЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА. ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ НА ВОДНЫЕ И БЕЗВОДНЫЕ ОКСИДЫ НИОБИЯ И ТАНТАЛА**

При гидролизе соединений ниобия и тантала происходит интенсивная полимеризация, и на определенной стадии процесса, когда размеры полимерных цепочек достигают крити-

<sup>4</sup> Интересно отметить, что эти ряды очень близко совпадают с геохимической звездой ниобия и тантала [56].



ческой величины, образуются коллоидные системы гидроокисей.

Значение рН начала гидролиза ниобия и тантала зависит от их начальной концентрации в растворе. Так, область рН осаждения гидроокиси пентавалентного ниобия составляет 0,27—0,35 при его концентрации от 0,013 до 0,003 г-ат/л [57]. При концентрации ниобия  $2,8 \cdot 10^{-5}$  мол/л осаждение гидрата окиси начинается при рН около 8 [30].

Коллоидные частицы, образованные в водной и щелочной среде, имеют отрицательный заряд, а в кислой среде — положительный [4] и при соответствующих условиях коагулируют с образованием аморфного геля, представляющего собой систему  $Me_2O_5-H_2O$  переменного состава. Ниобий и тантал, по-видимому, образуют в геле ряд соединений с водой. Кроме воды, химически связанной в геле, присутствует и капиллярно-адсорбционная вода [58—61]. Выделение воды при нагревании гидроокисей ниобия и тантала начинается при температуре около  $50^\circ$ , при температуре выше  $450^\circ$  образуются различные полиморфные модификации пентокисей обоих элементов [4, 62, 63].

1304 Рассмотрим известные данные о растворимости водных и безводных пентокисей ниобия и тантала в воде и в кислотах. Этот вопрос интересен с точки зрения возможности разложения собственных минералов этих элементов (обычно сложных окислов) в процессах глубокого химического выветривания.

В геохимической литературе долгое время существовало мнение, что практически никакого разложения минералов ниобия и тантала в поверхностных условиях не происходит. Однако в настоящее время уже имеются некоторые факты, указывающие на возможность такого разложения [64]. Кроме того, широко известно частичное разложение минералов Ti, Zr, Sn, TR и др., в которые изоморфно входят Nb и Ta [65]. Этот вопрос будет освещен несколько позднее, при рассмотрении процессов выветривания различных горных пород.

В химической литературе имеются довольно обширные сведения о поведении пентокисей ниобия и тантала при воздействии на них различных кислот.

Свежеосажденные гидроокиси ниобия и тантала легко растворяются в органических кислотах (винной, шавелевой и т. д.) [4]. В воде, находящейся в контакте со свежеосажденной гидроокисью, содержится 1793 мг/л  $Nb_2O_5$  и 162 мг/л  $Ta_2O_5$  [63]. Растворяют свежеосажденные гидроокиси ниобия и тантала также и минеральные кислоты [4, 63].

Прокаленные при различных температурах пентокисей ниобия и тантала частично растворяются в воде [63] (табл. 4).

Кристаллические модификации меньше взаимодействуют

с водой, чем аморфные [4]. Безводные пятиокиси частично растворяются также и в минеральных кислотах [4, 63].

Н. А. Тютина и В. Б. Алесковский [30] исследовали действие раствора фульвокислоты (0,56 г/л) при рН 3,1 на некоторые минералы, содержащие ниобий и тантал. Результаты, полученные этими авторами, представлены в табл. 5.

Возможность растворения органическими и минеральными кислотами, а также водой природных минералов, содержащих ниобий и тантал, по-видимому, резко возрастает в случае действия растворителей на метамиктные разности. Последние представляют собой чрезвычайно сильно гидратированные аморфные выделения этих минералов [66] и поэтому должны легче переходить в растворы при действии различных природных реагентов.

Заключившая рассмотрение химических свойств ниобия и тантала, необходимо еще раз подчеркнуть те основные положения, которые будут нам необходимы при обсуждении полученных в настоящей работе фактических данных по геохимии ниобия и тантала в поверхностных условиях.

1. Ниобий и тантал обладают близкими ионными радиусами вследствие «лантанидного сжатия» и однотипными электронными оболочками. Это обуславливает очень близкие химические свойства обоих элементов и трудность их разделения как в лаборатории, так и в природных условиях.

2. Однако имеются и некоторые различия в их свойствах: несколько более высокая основность и реакционная способность ниобия, чем тантала.

3. Простые соединения ниобия и тантала типа хлоридов и т. д. в водных растворах неустойчивы вследствие интенсивного гидролиза. Наиболее устойчивые соединения ниобия и тантала образуются при взаимодействии с HF и органическими кислотами. При этом более устойчивы комплексные соединения ниобия, чем тантала.

4. Наиболее характерное состояние ниобия и тантала в водных растворах — коллоидное вследствие высокой склонности этих элементов к гидролизу и полимеризации. Коллоидообразование и полимеризация наступают при более высоких значениях рН по мере уменьшения концентрации металлов в растворах.

5. Содержания ниобия (по-видимому, и тантала) в природных водах очень низкие и часто приближаются к радиохимическим количествам. Поэтому при рассмотрении миграции ниобия и тантала в поверхностных водах можно, вероятно, в какой-то мере использовать закономерности, выявленные при изучении радиохимических количеств этих элементов.

6. В сложных многокомпонентных системах (какими являются природные воды) свойства ниобия и тантала значитель-

но меняются (явление «потери индивидуальности») в присутствии Ti, Zr, Th, W и др., что обусловлено полимеризацией и коллоидообразованием, характерными для всех перечисленных элементов в водных растворах. Степень изменения свойств зависит от состава многокомпонентной системы. Поэтому разделение Nb, Ta, Ti, Zr, и т. д. в водных растворах затруднено, однако оно происходит при наличии в растворе аддендов, с которыми эти элементы образуют комплексные соединения, так как в данном случае полимеризация и коллоидообразование происходят значительно слабее.

7. Водные и безводные пятиокиси ниобия и тантала в результате воздействия воды и кислот частично разлагаются и переходят в растворы. Это указывает на возможность выветривания минералов ниобия и тантала в гипергенных условиях, при этом метамиктные разности их, вероятно, разрушаются легче, чем кристаллические. Разложение минералов значительно усиливается в присутствии органических соединений—фульвокислот и т. д.

---

КРАТКИЙ ОБЗОР  
ОБЩЕЙ ГЕОХИМИИ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кристаллохимия ниобия и тантала определяется строением и размерами их атомов и ионов, величиной заряда и поляризационными свойствами ионов. Некоторые из этих характеристик для ниобия и тантала и близких к ним элементов приведены в табл. 6.

Благодаря лантанидному сжатию радиусы ионов ниобия и тантала почти одинаковы так же, как и у пары цирконий—гафний, что наряду с близким строением электронных оболочек обуславливает совершенный изоморфизм между ними, причем оба элемента входят в кристаллические решетки минералов предпочтительно в шестерной координации. Все минералы, в которых присутствует ниобий, содержат в том или ином количестве тантал [9, 42].

Основываясь на близких ионных радиусах Nb, Ta (0,69 Å), Mg (0,66 Å) и  $Fe^{+3}$  (0,74), мы можем ожидать нахождение ниобия и тантала в минералах магния и железа. Однако исследование этих минералов, проведенное Раикамой [9, 42], показывает полное отсутствие в них как ниобия, так и тантала, что объясняется большой разницей их зарядов и поляризационных свойств.<sup>5</sup>

Энергетически более оправданы изоморфные взаимоотношения ниобия и тантала с элементами, имеющими близкие к ним ионные радиусы и валентности—Ti, Zr, Sn, Mo, W. Тесная связь ниобия и тантала с титаном и цирконием в кристаллических решетках минералов является одним из ярких примеров гетеровалентного изоморфизма. Среди исследований по этому вопросу следует упомянуть работы [9, 42, 69—74].

<sup>5</sup> Лишь в тех случаях, когда в минералы железа (магнетит, титаномагнетит и т. д.) входит титан, имеется возможность вхождения и ниобия с танталом за счет изоморфного замещения титана.

Содержание ниобия и тантала в некоторых минералах, широко распространенных в различных типах пород, приведены в табл. 7.

Для титановых минералов Флейшер с сотр. [72] показал, что существует зависимость содержания ниобия в них от типа породы, в которой они встречаются, причем максимальные количества ниобия характерны для минералов из щелочных пород и гранитных пегматитов, а минимальные—для минералов из габбро и анортозитов.

Н. И. Забавникова были проведены детальные исследования зависимости состава минералов титана от их генезиса на примере сфена [38], в результате были выявлены некоторые закономерности. В частности, было установлено, что в сфенах, выделенных из кислых пород и пегматитов, ниобий присутствует в подчиненных количествах по сравнению с редкими землями. Обратная картина ( $Nb > TR$ ) наблюдается в сфенах из щелочных пород; кроме того, для них характерно постоянное присутствие щелочных элементов. Акцессорные сфены из ультраосновных и основных пород практически не содержат ни ниобия (тантала, циркония), ни редких земель, на первый план выступают изоморфные примеси Al, Fe, F и  $H_2O$ .

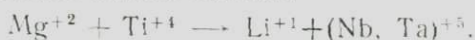
Тантал и ниобий обнаружены в заметных количествах не только в минералах Ti, Zr, Sn, W и т. д., но и в минералах редких земель и тория (монацит, рабдафонит и т. д.) [9, 42].

В некоторых алюмосиликатах (биотите, мусковите, пироксенах, амфиболах), являющихся составной частью изверженных и метаморфических пород, повсеместно отмечается присутствие ниобия и тантала.

Изоморфное вхождение ниобия и тантала в биотиты становится возможным при замещении железа титаном и компенсации возникающих дополнительных зарядов посредством параллельного замещения кремния алюминием или алюминия магнием [92]:



Ниобий и тантал, в свою очередь, замещают титан в кристаллической решетке биотита, при этом происходит одновременное замещение магния литием:



Заметные количества ниобия и тантала обнаружены и в мусковитах [92]. Изучение формы нахождения в них ниобия и тантала, проведенное М. В. Кузьменко [92], показало, что вхождение этих элементов не может осуществляться посред-

ством замещения титана вследствие почти полного его отсутствия в мусковитах, а происходит путем замещения алюминия шестерной координации. Компенсация зарядов при этом может осуществляться одновременным замещением или кремния на бериллий [93], или алюминия шестерной координации на литий. Имеются сведения, что при таком замещении ниобий захватывается в решетку минерала более охотно, чем тантал [92].

В пироксенах, амфиболах и т. д. также отмечается некоторое количество ниобия и тантала. По предположению Ранкамы [9, 42], ниобий и тантал в этих минералах связаны с титаном, при этом замещение идет по схеме:



Каркасные силикаты (микроклин, ортоклаз, нефелин и т. д.) имеют, по-видимому, неблагоприятную структуру для вхождения ниобия и тантала, и те незначительные количества этих элементов, которые обнаруживаются при анализе, вероятно, обусловлены механическими примесями [9, 42].

В последнее время появляется все больше фактов, которые показывают различное влияние титана и циркония на распространение ниобия и тантала [75, 91, 94]. Отмечается склонность ниобия к вхождению в кристаллическую структуру титановых минералов, а у тантала—в циркониевые минералы. Эти данные находятся в соответствии с законом диагональных рядов изоморфизма [56, 95].

#### РАСПРОСТРАНЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Средние содержания ниобия и тантала в земной коре подсчитывались многими исследователями—Фогтом, Кларком, Вернадским и др. Однако большинство исследователей из-за отсутствия надежных аналитических методов определения ниобия и тантала находили кларковые содержания этих элементов не на основании непосредственных определений, а путем расчетов. Именно по этой причине кларковые содержания, полученные ранее исследователями, в значительной степени различны (табл. 8).

Первые непосредственные определения ниобия и тантала в минералах и породах выполнены Хевеши с сотр. [101—103] и уже из этих данных видно, что в изверженных горных породах ниобий в количественном отношении преобладает над танталом. Как видно из табл. 8, это подтверждается также всеми последующими исследованиями. Несколько позднее Гольдшмидт [105, 106] определила содержание ниобия в сложной смеси пород и на основании соотношения ниобий/тантал, полученного Хевеши [101] для титановых минералов, вы-

числил содержание тантала в этой смеси. Обширные данные по содержанию тантала и ниобия в различных породах получены Ранкамой [9, 42]. Он нашел, что среднее содержание ниобия в изверженных породах составляет 0,0012%, тантала—0,00021%, при отношении ниобий/тантал, равном 11,4. Самые последние кларки Виноградова [110] вычислены главным образом на основании определений Ранкамы с поправками для некоторых типов пород, полученными при помощи активационного метода анализа (в особенности по танталу).

Таким образом, принятые в настоящее время средние содержания ниобия и тантала в земной коре рассчитаны главным образом по результатам анализов Хевеши и Ранкамы. Относительно методов анализа, использованных этими авторами, в литературе были высказаны критические замечания [76, 111—113].

Как убедительно показал Е. Б. Знаменский [111], средние содержания, полученные Хевеши и сотр., сильно занижены вследствие потерь при химическом обогащении (в случае анализа сложной смеси пород). Хорошее совпадение этих данных с величиной среднего содержания, полученной Хевеши расчетным путем на основании найденного им содержания ниобия и тантала в титановых минералах, объясняется тем, что роль основного минерала—носителя ниобия и тантала в породах—приписывалась ильмениту. Это привело к занижению средней величины содержания ниобия и тантала, так как значительная часть этих элементов связана с биотитом, являющимся важной составной частью различных типов горных пород [77, 111].

Данные же Ранкамы завышены в связи с включением им в подсчеты средних содержаний ниобия и тантала результатов анализа, не показавших присутствия рассматриваемых элементов в пробах; при этом содержание элемента в них принималось равным пределу чувствительности использованного аналитического метода. Следовательно, средние величины, представленные Ранкамой, во многих случаях являются максимально возможными [77, 111, 112].

Таким образом, кларки ниобия и тантала в значительной степени носят приближенный характер и в дальнейшем при сопоставлении результатов, полученных нами, со средними содержаниями обоих элементов в земной коре и в изверженных породах следует иметь в виду это обстоятельство.

#### ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ИЗВЕРЖЕННЫХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

Прежде чем перейти к рассмотрению поведения ниобия и тантала в эндогенных процессах, следует отметить, что в на-

стоящем разделе будут затронуты лишь самые общие вопросы, а детальная характеристика распределения обоих элементов в различных породах в той мере, в какой это позволяют сделать литературные сведения, будет дана в связи с обсуждением геохимии ниобия и тантала в процессе выветривания различных по составу изверженных и метаморфических пород.

Вопрос о распределении ниобия и тантала в ходе магматической дифференциации ставился в ряде работ советских и зарубежных ученых. Однако при рассмотрении данных, имеющих в литературе, сразу бросается в глаза неравномерность изученности геохимии ниобия и тантала. Если по ультраосновным и основным породам имеются лишь единичные определения, выполненные Ранкамой, то по гранитам и в особенности по щелочным породам опубликовано значительное число работ, в которых приводятся результаты их анализов. Еще большее количество исследований выполнено относительно поведения ниобия и тантала в постмагматических процессах — пегматитовом, пневматолитовом, гидротермальном. Поэтому мы не можем говорить о том, что существует равноценная разработка всех разделов общей геохимии этих элементов в эндогенном процессе. Остановимся кратко на тех результатах, которые были получены ранее, причем более детально рассмотрим выводы, имеющие непосредственное отношение к настоящей работе. В табл. 9, составленной по данным Ранкамы [9, 42] и Виноградова [110], приведены средние содержания ниобия и тантала в различных типах горных пород.

Основными факторами, обуславливающими особенности распределения ниобия и тантала в магматическом процессе, являются исходный состав магмы и условия ее кристаллизации. От исходного состава магмы зависят суммарная концентрация ниобия и тантала, соотношение между ними и возможность возникновения самостоятельных минералов обоих элементов [112, 114].

Как видно из табл. 9, сумма ниобия и тантала несколько возрастает от ультраосновных пород к кислым и щелочным, т. е. основной чертой поведения этих элементов в ходе магматической дифференциации является их накопление к концу процесса. Соотношение ниобия и тантала при этом также не остается постоянным — оно меняется от 0,4 в мономинеральных ультраосновных до 387,5 в нефелиновых сиенитах, что указывает на несколько различное поведение ниобия и тантала при формировании различных изверженных пород. Однако следует отметить, что отношение Nb/Ta, найденное для нефелиновых сиенитов Ранкамой, по-видимому, слишком завышено. Исследования щелочных пород Кольского полуострова (Ловозерский массив [115]) и Урала (Вишневые и Ильменские горы



[116]) показали, что отношение Nb/Ta колеблется в пределах 9—15, что близко к их отношениям в кислых (5) и основных (18) породах.

Хотя причины разделения ниобия и тантала в ходе образования магматических пород окончательно не выявлены, можно отметить, что здесь определенную роль играют два фактора: резкое преобладание в магматическом расплаве титана и циркония над ниобием и танталом и близкое сходство ниобия с титаном, с одной стороны, тантала с цирконием—с другой, о чем уже ранее говорилось. Взаимодействие обоих факторов, по-видимому, и приводит к преимущественному накоплению ниобия с титаном, в то время как тантал более охотно, чем ниобий, следует за цирконием [91, 94]. Тем не менее следует отметить отсутствие в породах прямой зависимости между содержанием титана и ниобия, также как циркония и тантала [9, 42, 112].

Возможность образования самостоятельных минералов ниобия и тантала в магматических породах определяется главным образом количественным соотношением ниобия и тантала с элементами, которые они изоморфно замещают в различных минералах (титан, цирконий и т. д.), а также минеральными формами последних вследствие их различной изоморфной емкости по отношению к ниобию и танталу. Существенную роль, вероятно, играет также наличие в магматическом расплаве элементов, необходимых для компенсации зарядов при гетеровалентном изоморфизме пятивалентных ниобия и тантала с четырехвалентными титаном и цирконием (кальция, лития и т. д.) [114].

В ультраосновных породах нормального ряда ниобий и тантал собственных минералов не образуют из-за полного их рассеяния в титановых и титансодержащих минералах (ильменит, пироксены и т. д.).

В ультраосновных, основных и средних породах минералы ниобия и тантала практически не встречаются. Наибольшее количество минералов ниобия и тантала наблюдается в породах и жильных дериватах гранитоидного и щелочного ряда.

В щелочных и нефелиновых сиенитах образуется более широкий, чем в гранитах, ряд ниобий-танталовых минералов (собственно танталовые минералы в нефелиновых сиенитах не обнаружены), а также комплексных минералов с титаном и редкими землями (пирохлор, допарит, мурманит и т. д.). Кроме того, значительная часть ниобия и тантала входит в эгирин, биотит, минералы титана (ильменит, сфен) и циркония (эвдиалит, циркон и т. д.) [76, 113, 117].

Таким образом, в подавляющем большинстве изверженных пород, за исключением некоторых типов гранитных и щелочных пород, ниобий и тантал находятся не в виде собственных

минералов, а изоморфно замещают титан и цирконий как в породообразующих, так и в аксессуарных минералах. Отсюда следует, что в процессе кристаллизации магмы распределение ниобия и тантала в различных минералах пород происходит главным образом в соответствии с законами изоморфизма и кристаллохимическими свойствами обоих элементов.

В некоторых метаморфических породах, исследованных Ранкамой, содержание ниобия и тантала значительно ниже кларкового для изверженных пород. Так, в роговообманковом гнейсе ниобия содержится 0,00049%, тантала—менее 0,00082%; в серпентинит-оливиновой породе ниобия—0,00028%, тантала—менее 0,00082%; в кордиерит-антофилитовой породе ниобия—0,0000014%, тантала—менее 0,00082% [9, 42].

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Данные по распределению ниобия и тантала в осадочных породах имеются у Гольдшмидта (аналитик Бауэр [106, 118]) и Ранкамы [9, 42], причем у последнего автора представлены более обширные и систематические сведения. Согласно Гольдшмидту, средняя величина содержания ниобия в глинах и глинистых сланцах составляет 0,002%.

В табл. 10 приводятся данные Ранкамы [9, 42]. В ней сохранена терминология, используемая автором.

Как видно из таблицы, в осадочных породах, также как и в изверженных, ниобий более распространен, чем тантал, при этом наиболее высокие содержания обоих элементов, приближающиеся к их содержаниям в изверженных породах, наблюдаются в «минералогических осадках», в то время как минимальные количества характерны для химических и органических осадков.

Однако при рассмотрении этих данных Ранкамы следует учитывать два обстоятельства. С одной стороны, как это неоднократно подчеркивалось Е. Б. Знаменским [111] для случая изверженных пород, Ранкама использовал при подсчете средних величин для осадочных пород и те анализы, в которых присутствие тантала не было установлено и содержание элемента приравнивалось к пределу чувствительности аналитического метода. Таким образом, средние значения, вычисленные Ранкамой, представляют собой максимально возможные (т. е. завышенные) величины, кроме средней для «минералогических осадков». С другой стороны, вычисление средних содержаний для таких широких групп, которые включают осадки часто с резко различным происхождением и валовым составом, представляется не совсем верным. Так, в группу «минералогических» осадков включены и песчаники, и глины, а в

группу химических осадков—оолитовая железная руда и известковый туф. Это же можно сказать и об остальных группах пород, выделенных Ранкамой. Таким образом, данные Ранкамы следует принимать осторожно и оценивать их лишь как первую попытку осветить вопрос о нахождении ниобия и тантала в различных осадочных породах.

В. М. Гольдшмидт [106, 118] предположил, что ниобий и тантал переходят в раствор в процессе выветривания силикатных минералов, в которых они находятся в виде изоморфной примеси и, вследствие большой склонности к гидролизу, обогащают гидролизатные осадки—глины и бокситы. Некоторое количество обоих элементов находится в устойчивых к выветриванию минералах (рутил, титаномагнетит, касситерит, колумбит-танталиты и т. д.), которые накапливаются в россыпях.

Содержание ниобия и тантала в глинах и глинистых сланцах, согласно [9, 42], колеблется в довольно широких пределах (табл. 11).

Ранкама высчитал среднее содержание ниобия в балтийских глинах — 0,003%, что равно среднему содержанию, найденному этим автором для гранитов [42, 119].

Е. Б. Знаменский [94] обнаружил в двух образцах кварцполевошпат-слюдяного сланца с углистым веществом  $1,7 \cdot 10^{-3}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}$  ниобия и  $1,6 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ % тантала, при отношении Nb/Ta от 10,5 до 12,5. Эти данные близки к кларкам ниобия и тантала в осадочных породах, приведенных в последней сводке А. П. Виноградова [110].

Несколько иные данные были получены Н. Е. Сергеевой (для тантала) [86] при анализе песчано-сланцевых пород, вмещающих редкометалльные пегматиты. Среднее значение (из 10 анализов), согласно Н. Е. Сергеевой, составляет для ниобия 0,002%, а для тантала—0,0003%, т. е. наблюдается соответствие содержания ниобия с его кларком для осадочных пород и резкое различие для тантала. Нам кажется, что такое резкое отличие средней величины содержания тантала могло быть вызвано двумя причинами, с учетом того факта, что влияние пегматитов на содержание обоих элементов во вмещающих песчано-сланцевых породах практически не сказалось, мы можем судить об этом по отсутствию градиента концентраций ниобия и тантала при удалении от жилы во вмещающие породы, т. е. по отсутствию ореола рассеивания около пегматитовых жил. Первая причина состоит в том, что материнские породы сланцев могли содержать специфические количества тантала ( $Ta > Nb$ ), это и отразилось в составе продуктов их выветривания. Вторая, более вероятная, причина — несовершенство метода анализа. Н. Е. Сергеева использовала тот вариант спектрохимического метода определения ниобия

и тантала [76], который дает удовлетворительные результаты при анализе глинистых пород только по ниобию, а по танталу обычно завышенные вследствие влияния на аналитическую линию тантала соседних линий железа и титана, о чем будет сказано подробнее в разделе, касающемся методики определения ниобия и тантала.

П. П. Шрамко [120] обнаружил в юрских глинах южных районов Украины до 0,01% ниобия. Среди гидролизатных осадков бокситы и латериты имеют наибольшее количество ниобия и тантала. Гольдшмидт, основываясь на аналогии разделения элементов в процессе выветривания и при выполнении силикатного анализа горных пород в лаборатории (образование гидролизатных осадков при этом сравнивается с выделением полуторных окислов), предположил, что содержание ниобия и тантала в бокситах будет в 5—6 раз превышать содержание их в материнских породах бокситов. Однако никаких аналитических доказательств Гольдшмидт не представил [106, 118].

Ранкама [9, 42] обнаружил в двух образцах боксита 0,003—0,004% ниобия и 0,0004—0,0005% тантала; в каолине на Нигерии, связанном, по-видимому, с оловоносными отложениями, содержание ниобия составляет 0,04%, а тантала—0,08%.

Гордон и Мюрата [121], а впоследствии Флейшер с сотр. [72], проанализировали бокситы, развивающиеся по нефелиновым сиенитам, и нашли, что среднее содержание ниобия в них около 0,05% при колебаниях от 0,02 до 0,1%.

Отдельные образцы бокситов из СССР [122], Китая [123], Индии [124] и Венгрии [125] содержат от 0,01 до 0,1% ниобия. Низкие содержания ниобия (менее 0,01%) характерны для бокситов, развивающихся на базальтах, известняках и гнейсах [72].

Все приведенные данные, по мнению исследователей, их опубликовавших, доказывают, что при бокситообразовании происходит заметное увеличение содержания ниобия по сравнению с материнскими породами, как и предполагал ранее Гольдшмидт.

Иного мнения придерживается Гримальди [126], который при анализе латеритных почв Западной Африки обнаружил, что содержание ниобия в них, равное 0,0024%, практически не отличается от содержания ниобия в гранитах (0,0021%) и в основных породах (0,0014%) и от среднего содержания его в изверженных породах вообще (0,0024%). Таким образом, при латеритизации происходит вынос ниобия и, как показал Гримальди, в большей степени, чем алюминия. Данные по танталу в бокситах, кроме упомянутых двух опреде-

лений Ранкамы, в мировой литературе полностью отсутствуют.

Согласно Ранкаме, в известняках содержится от 0,004 до 0,00021%, в глубоководной красной глине 0,0014% и в марганцевых конкрециях от 0,015 до 0,0034% ниобия, в то время как содержание тантала оказалось настолько малым, что определить его методом, которым пользовался Ранкама, не удалось [9, 42].

Вышеприведенные данные позволили Ранкаме предположить, что, хотя ниобий в основном накапливается в глинистых отложениях (например, балтийские глины), определенная часть его остается в морской воде. Тантал же, по мнению Ранкамы, не присутствует в ощутимых количествах в морской воде, что подтверждается почти полным отсутствием его в глубоководных (красные глины и марганцевые конкреции) и эвапоритовых отложениях. Непосредственные определения ниобия и тантала в морской воде отсутствуют.

В поверхностных водах Среднего Тимана содержание ниобия колеблется в пределах 2—10  $\mu\text{г}/\text{л}$  ( $2\text{—}10 \cdot 10^{-6}\%$ ), при этом отмечается увеличение количества ниобия с возрастанием содержания  $\text{HCO}_3^-$  [41, 127] в воде. В соответствии с этими данными находятся результаты исследований поверхностных и подземных вод, проведенных Г. В. Писемским [128]. Он обнаружил, что в сухом остатке очищенных от механической взвеси карбонатных вод, приуроченных к карбонатитам, среднее содержание ниобия составляет 0,015% (максимальное количество—0,03%), в водах, приуроченных к щелочным и нефелиновым сиенитам,—0,01%, а в водах из кембрийских песчаников ниобий полностью отсутствует.

Все эти данные ставят под сомнение предположение [56] о почти полном отсутствии миграции ниобия и тантала в водных растворах в условиях зоны гипергенеза.

Гольдшмидт [106] считал, что ниобий относится к элементам, которые концентрируются в золе углей. Как следует из анализов Ранкамы [9, 42], это относится и к танталу, он обнаружил в газовом угле 0,00014% ниобия и 0,0000057% тантала. Эти элементы присутствуют также в шунгите (0,00014% ниобия и 0,000008% тантала).

Розенталер [129] отметил присутствие ниобия в некоторых лекарственных растениях.

Данные относительно содержания ниобия в растениях получены Н. А. Тютиной и др. [41, 127] в процессе выяснения возможности использования биогеохимического метода для поисков месторождений ниобия. Некоторые из них приведены в табл. 12.

По данным А. С. Дудькиной и Е. И. Семенова [130], растения, произрастающие на почвах, которые покрывают нефе-

линовые слениты Ловозерского и Хибинского массивов, содержат резко повышенные количества ряда редких элементов, в том числе и ниобия (табл. 13).

На основании этих данных можно предположить, что в геохимии ниобия в поверхностных условиях существенную роль играют органометаллические комплексы, это значительно расширяет возможности миграции ниобия.

Наличие тантала в газовом угле, в дикиониевом сланце (см. табл. 10, 11), по-видимому, указывает на возможность нахождения этого элемента, аналогично ниобию, в органометаллических комплексах.

Заключивая рассмотрение имеющихся в литературе сведений по геохимии ниобия и тантала, необходимо еще раз отметить недостаточную изученность некоторых ее разделов и в особенности раздела, касающегося поведения указанных элементов в осадочных процессах. В сущности, известны лишь данные Ранкамы о нахождении ниобия и тантала в отдельных образцах осадочных пород, но и они являются в значительной мере приближенными и имеют уже чисто историческое значение первых определений.

Несколько более обширны данные о распределении ниобия в бокситах, причем более или менее детальное изучение было проведено на Аркаизасском месторождении, связанном с нефелиновыми сленитами. Другие типы бокситовых месторождений, широко распространенных, совершенно не исследовались.

На основании всего вышесказанного и была сформулирована задача настоящей работы—изучить некоторые вопросы геохимии ниобия и тантала в осадочном процессе с охватом значительной части малого (гипергенного) геохимического цикла этих элементов.

---

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

## ПРОБЫ И ПОДГОТОВКА ИХ К АНАЛИЗУ

Мы уже отмечали, что цель нашей работы—определить содержание ниобия и тантала в пробах некоторых изверженных и метаморфических пород и в продуктах их выветривания, в бокситах и различных глинах. Пробы бокситов и кор выветривания являются в большинстве случаев отдельными образцами из керна скважин или естественных обнажений.

Аридные и гумидные глины представлены средними пробами, составленными по методу установленных проб, разработанному А. Б. Роновым и В. М. Ратынским [131]. Этот метод учитывает количественное состояние между слоями пород, слагающими геологический разрез. Установленные средние пробы составляются для отдельных стратиграфических интервалов (в нашем случае, например, для яснополянского подъяруса Русской платформы).

Общий вес пробы 100 г (иликратно ста). Навеска (g) из каждого слоя вычисляется по формуле

$$g = \frac{h \cdot 100}{H},$$

где  $g$  — мощность отдельного слоя;

$H$  — мощность всех слоев, имеющих в стратиграфическом интервале, которая принимается за 100%.

При подготовке всех проб принимались меры для предохранения их от загрязнения. При этом особое внимание уделялось процессу измельчения пробы. Измельчение пробы до порошка (обычно менее 200 меш) производилось в агатовой ступке. При наличии в составе исследуемого вещества минералов с резко различающимися удельными весами (например, минералы титана и циркония в бокситах) растирание проб производилось особенно тщательно. В ходе всей операции не допускалось распыление материала, так как при

этом происходит потеря легко диспергируемых хрупких минералов.

Сравнительно большие навески (от 0,5 до 10 г), которые брались для анализа, по-видимому, правильно отражали состав испытуемых проб.

### ВЫБОР МЕТОДА АНАЛИЗА

Определение ниобия и тантала относится к одной из самых трудных задач аналитической химии, особенно если определяются низкие концентрации элементов.

В породах, являющихся предметом нашего исследования, содержание ниобия и тантала колеблется в пределах  $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-5} \%$ .

Для анализа таких концентраций предлагались различные методы. Из химических наиболее широко используются колориметрические—роданидный (для определения ниобия) и пирогаллоловый (для определения тантала), разработанные советскими учеными [32, 133, 134].

Марцисс [135] предложил проводить анализ на ниобий и тантал из одной и той же навески этими методами, посредством их можно определять сотые и тысячные доли процента.

Колориметрическим роданидным методом мы анализировали бокситы, в которых содержание ниобия обычно лежит в пределах 0,0п—0,00п%. При этом для достижения концентрации, удобной для колориметрирования, проводилось предварительное отделение ниобия (и тантала) от основной массы Al, Ti, Fe и SiO<sub>2</sub> при помощи таннинового метода.

Пирогаллоловый колориметрический метод определения тантала в применении к анализу бокситов оказался практически непригодным вследствие сильного влияния титана при колориметрировании. Для того чтобы полностью избавиться от титана танниновым методом, требовалось, по крайней мере, двукратное осаждение, но и оно редко приводило к желаемым результатам.

В отличие от химических методов анализа физические методы практически не встречают трудностей, возникающих из-за близости химических свойств ниобия и тантала как между собой, так и с Ti, Zr, W, Sn и т. д., с которыми оба элемента тесно связаны в природе. Поэтому совершенно очевидна целесообразность использования для количественного определения малых концентраций ниобия и тантала (тысячные и менее доли процента) физических методов анализа—активационного и спектральных. Последние обычно используются после химического обогащения.

Сравнение результатов определения ниобия и тантала в международных стандартных образцах G-I и W-I приведе-



но в табл. 14, заимствованной из [136]. Из таблицы видно, что эмиссионный спектральный анализ дает достаточно точные данные в случае ниобия, в то время как для тантала наиболее надежным является нейтронно-активационный метод. К сожалению, мы не имели возможности воспользоваться этим методом и поэтому не смогли сопоставить его с принятой в настоящей работе методикой определения тантала.

Более доступно определение ниобия и тантала методами рентгеноспектрального и эмиссионного спектрального анализов.

Впервые определения ниобия и тантала в природных объектах рентгеноспектральным методом были выполнены Хевеши с сотр. [69, 103], Блохиным и Боровским [73, 137], а также Ранкамой [9].

Вследствие низкой чувствительности рентгеноспектрального анализа (около 0,1% Nb, Ta) и малых содержаний ниобия и тантала в породах Хевеши и Ранкаме пришлось проводить многократное химическое обогащение. Это значительно увеличивало вероятность потерь элементов.

В отношении чувствительности рентгеноспектральный анализ уступает эмиссионному спектральному анализу. В литературе сообщалось о максимальной чувствительности последнего при определении ниобия— 0,001% [142, 143] и тантала—0,01% [140, 141] и лишь в некоторых объектах— до 0,001% [142, 143]. Более низкие концентрации элементов определяются с применением химического обогащения.

Таким образом, совершенно ясно, что наиболее целесообразным и удобным для совместного определения низких концентраций ниобия и тантала является эмиссионный спектральный анализ, более высокая чувствительность которого по сравнению с рентгеноспектральным методом позволяет избежать многократного химического обогащения. Существует несколько вариантов спектрально-химических методов, мы избрали метод, предложенный Н. Ф. Захария [144, 145].

#### **ТАННИНОВЫЙ МЕТОД ОТДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ИЛИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

Таннинный метод отделения ниобия и тантала от титана и других сопутствующих элементов был разработан впервые Шеллером [13] и впоследствии усовершенствовался другими исследователями. Было установлено, что в среде, содержащей серную кислоту и сульфаты щелочных металлов, ниобий и тантал осаждаются не количественно [47, 48]. Поэтому тан-

ниновое разделение целесообразно проводить в солянокислой среде. при этом отделение от титана происходит полнее при высокой кислотности [51, 146, 147].

Для уменьшения потерь ниобия и тантала В. С. Быкова рекомендует выделять земельные кислоты с полуторными окислами и образовавшийся осадок обрабатывать солянокислым раствором таннина. При выполнении солянокислотаннинного осаждения, как было показано И. И. Назаренко [148], лучшим соосадителем ниобия и тантала является желатин. В осадок совместно с ниобием и танталом попадают также вольфрам, олово, сурьма и частично титан. Учитывая это, обогащение ниобия для колориметрического определения роданидным методом проводилось следующим образом (в основу положена схема В. С. Быковой [147]).

Навеска тонкоизмельченной пробы (1—2 г) помещалась в платиновую чашку и прокаливалась в муфельной печи для удаления органического вещества. Прокаленный остаток смачивался 1—2 мл  $H_2SO_4$  (1:1), добавлялось 10—15 мл концентрированной HF и производилось выпаривание на водяной бане до влажных солей. Операция повторялась 2—3 раза. После окончания разложения осадок обрабатывался несколько раз водой и выпаривался на песчаной бане для полного растворения сульфатов. Не охлаждая раствора, приливали концентрированный  $NH_4OH$  до слабого запаха. Раствор с осадком нагревался 15—20 мин, проверялось наличие запаха аммиака. Если его не было, то добавлялось еще немного  $NH_4OH$ , и раствор снова нагревался. Избыток аммиака затем нейтрализовался осторожным добавлением HCl (1:1) до исчезновения его запаха (рН раствора около 7). К нейтральному раствору добавлялось 100 мл 3%-ного водного раствора таннина, 15—20 мл концентрированной HCl, объем получившегося раствора фиксировался. После добавления небольшого количества кусочков бумажного фильтра раствор кипятился в течение 40 мин. При кипячении часть раствора упаривалась и вследствие этого менялось первоначальное значение рН среды. Поэтому объем раствора доводился водой до метки, сделанной перед нагреванием. После того как раствор немного остывал, добавлялось 20—30 мл 2%-ного водного раствора желатина. Осадок оставлялся на ночь и на следующий день отфильтровывался через двойной фильтр (белая лента), промывался раствором HCl (1:1). Фильтр с осадком высушивался, помещался в кварцевый тигель, озолялся и прокаливался в муфельной печи.

Прокаленный осадок пятиокисей ниобия и тантала содержал примеси титана, вольфрама, олова, железа и алюминия. Количество ниобия определялось далее колориметрическим роданидным методом [48, 149].

Если в полученном осадке намечалось далее определять ниобий и тантал спектральным методом, то при осаждении таннином в раствор добавлялось 40 мг порошка окиси алюминия, полученный осадок прокаливался до постоянного веса. Вес «концентрата» регистрировался для последующих расчетов.

### ПОЛУЧЕНИЕ «КОНЦЕНТРАТОВ» НИОБИЯ И ТАНТАЛА (ПРИ ОЧЕНЬ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЯХ ТАНТАЛА) ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для получения «концентратов» ниобия и тантала при их малом содержании в анализируемых пробах было рекомендовано несколько методов: гидратный [144, 150], соосаждение на кремневой кислоте [151], фениларсоновый [152] и танниновый [144, 150].

Первые два метода обеспечивают сравнительно невысокую степень обогащения. При обогащении фениларсоновой кислотой вместе с ниобием и танталом осаждается значительное количество титана и железа. Последнее обстоятельство отрицательно сказывается на дальнейшем спектральном определении, так как большие количества титана и железа вызывают снижение относительной концентрации ниобия и тантала в обогащенном продукте. Кроме того, большое количество титана увеличивает тугоплавкость получающихся осадков, что ведет к увеличению времени сжигания пробы при спектральном анализе и соответственно к увеличению фона и уменьшению чувствительности аналитических линий. Поэтому самым удобным методом обогащения является, по видимому, танниновый, который обеспечивает наиболее полное отделение—ниобия и тантала от титана и других элементов.

Получение «концентратов» для спектрального определения тантала и ниобия при содержаниях тантала, которые не позволяют определять его после однократного обогащения, такое же, как и описанное в предыдущем разделе, существуют, правда, некоторые изменения, заключающиеся в следующем.

Навеска пробы бралась от 2 до 10 г в зависимости от содержания в основном тантала, так как ниобий можно было определять практически во всех образцах из навески 2—3 г после однократного обогащения. Разложение 10-граммовых навесок производилось в двух платиновых чашках. Последующая обработка смесью HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и первое осаждение таннином рассчитывались поэтому на 5-граммовую навеску. Прокаленный осадок<sup>6</sup>, полученный после первого осаждения

таннином, сплавлялся с пиросульфатом калия, сплав растворялся в концентрированной HCl. Растворы, полученные от двух параллельных 5-граммовых навесок, объединялись и операция осаждения таннином повторялась. Вместе с желатином добавлялось 40 мг порошка  $Al_2O_3$ . Фильтр с осадком высушивался, озолялся и прокаливался до постоянного веса. Обычно вес осадка не превышал 70—80 мг. Осадок перемешивался стеклянной палочкой (для более равномерного распределения  $Al_2O_3$ ), тщательно извлекался из тигля и подготавливался для спектрального анализа.

### КОНТРОЛЬ ПОЛНОТЫ ОСАЖДЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ПРИ ТАНИНОВОМ ОБОГАЩЕНИИ

Недлер [153] расчетным путем нашел, что средняя квадратичная ошибка, обусловленная потерями ниобия при танниновом осаждении, равна  $\pm 12\%$ .

Тот вариант таннинового осаждения, который использовался нами (схема В. С. Быковой [147]), с применением дополнительных коллекторов—желатина и т. д. проверялся В. М. Дорош [154]. Данные, полученные ею, показывают, что осаждение ниобия и тантала этим методом проходит вполне удовлетворительно.

Нами проверялась полнота осаждения ниобия и тантала с помощью радиоактивных изотопов  $Nb^{95}$  и  $Ta^{182}$  как при первом, так и при втором осаждении.<sup>7</sup> Для этого перед осаждением таннином прибавлялся солянокислый раствор, содержащий радиоактивный изотоп ниобия или тантала с известной удельной активностью. Полученный после осаждения осадок отфильтровывался, прокаливался, измерялась его активность на установке типа «Б».

Результаты контроля показали, что после однократного осаждения таннином с применением дополнительных коллекторов в растворе остается 7—13% ниобия и 7—8% тантала. При вторичном осаждении, после сплавления полученного «концентрата» с пиросульфатом калия, количество ниобия, остающегося в растворе, значительно превышает потери тантала и достигает иногда значительных размеров (до 35%).

Таким образом, контроль радиохимическим методом показал, что полнота осаждения обоих элементов после первой

<sup>6</sup> В тех случаях, когда разложение навески происходит полностью (не остается неразложившихся частиц), осадок, полученный после однократного осаждения таннином, смывается с фильтра небольшим количеством HCl (1:1) и проводится вторичное осаждение таннином, как описано далее.

<sup>7</sup> В проведении контроля участвовала Г. А. Корзина (ГЕОХИ АН СССР).

операции обогащения вполне удовлетворительна, а при второй операции наблюдается значительная потеря ниобия.

Полноту осаждения ниобия можно проверить и другим способом. Чувствительность спектрального метода позволила определить ниобий в концентратах, полученных как после первого, так и после второго осаждения. Поэтому можно было проследить полноту осаждения ниобия после обеих операций обогащения.

Данные спектрального анализа, представленные в табл. 15, также подтверждают вывод о больших потерях ниобия при вторичном осаждении.

Количество ниобия, остающееся в растворе, трудно контролировать, так как наряду с малыми потерями (3%) наблюдаются и значительные (25—30% относительных). При этом, конечно, следует иметь в виду, что при такой проверке накладывается и ошибка самого спектрального метода.

Приведенные результаты по радиохимическому и спектральному контролю позволяют считать, что потери тантала лежат в допустимых пределах, а потери ниобия при вторичном обогащении значительны. Поэтому спектральное определение ниобия можно проводить только после однократного осаждения.

Таким образом, при анализе проб с очень малым содержанием тантала (в основном коры выветривания) совместное определение обоих элементов было невозможным и требовалось два «концентрата»: один для определения ниобия после однократного обогащения (из навески не более 5 г), другой—тантала после двукратного обогащения (из навески 10 г).

При анализе глин (яснополянский бассейн) и бокситов в большинстве случаев однократного обогащения достаточно как для анализа ниобия, так и тантала.

#### КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ РОДАНИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ

Метод основан на измерении интенсивности окраски эфирного слоя, в который переходит комплексное соединение ниобия с роданид-ионом— $\text{NbO}(\text{SCN})_4$ . Тантал в этих условиях образует неокрашенный комплекс. Комплексное соединение титана с роданид-ионом дает слабое окрашивание, влияние которого можно избежать, применяя пониженную концентрацию роданисто-водородной кислоты. Это позволяет вести определение ниобия при соотношении  $\text{Nb}:\text{Ti}=1:100$  [48, 155]. Кроме того, в стандарты вводится титан в количестве, примерно соответствующем его содержанию в колориметрируемых растворах. Влияние железа устраняется

восстановлением его до 2-валентного состояния хлоридом слова.

Образование окрашенного роданидного комплекса ниобия несколько замедляется в присутствии  $C_2O_4^{-2}$ ,  $F^-$ ,  $PO_4^{-3}$  и большого количества сульфат-ионов [52].

Сравнение окраски эфирного слоя производится визуально по методу стандартных серий. Так как содержание ниобия во всех исследованных образцах ниже 0,01%, необходимо было проводить предварительно обогащение его таннином. Прокаленный осадок, полученный после осаждения таннином, как это было детально описано ранее, сплавлялся с пиросульфатом калия. Сплав обрабатывался 5—10 мл 15%-ного раствора винной кислоты, слегка нагревался и полученный раствор разбавлялся до 25—50 мл (в зависимости от содержания ниобия) и колориметрировался. Колориметрирование производилось точно по схеме, приведенной в [149], поэтому здесь описание хода колориметрирования опускается.

В табл. 16 приводятся результаты сравнения определения ниобия двумя методами, использовавшимися в настоящей работе: колориметрическим роданидным и спектральным с предварительным химическим обогащением. Результаты спектрального анализа округлялись до 3—4-го знака с тем, чтобы их можно было сопоставить с данными химического анализа, с помощью которого выполняются надежные определения при содержании ниобия не ниже 0,00 п%.

При рассмотрении табл. 16 следует иметь в виду, что при определении 0,00 п% ниобия ошибка колориметрического метода, по литературным данным [149], составляет 20—25%.

Как уже отмечалось, колориметрическим методом на содержание ниобия анализировались в основном бокситы. Для получения более надежных результатов в большинстве случаев велись параллельные определения.

### СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ «КОНЦЕНТРАТОВ» НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Обзор существующих спектральных методов определения ниобия и тантала имеется в некоторых работах [150, 156]. В них отмечается, что максимальная чувствительность непосредственного спектрального определения ниобия составляет 0,001% и тантала 0,01—0,02%. Сравнительно недавно опубликована методика непосредственного определения 0,001—0,002%-ного тантала [142, 143].

Л. М. Крагинская [142] определяла 0,001% тантала на дифракционном спектрографе, применяя предварительную отгонку  $SiO_2$  сжиганием проб в атмосфере аргона. При этом использовались следующие аналитические данные тантала:  $Ta-2636,6 \text{ \AA}$  и  $Ta-2714,7 \text{ \AA}$ .

Спектрохимический метод, предложенный И. А. Кринбергом и В. Д. Цыханским [143], позволяет спектрально определять в «концентрате», полученном в результате двукратного обогащения фениларсоновой кислотой, до 0,002% тантала по линии 2714,674 Å на спектрографе КС-55. Однако условия проведения анализа, в частности необходимость полного отделения ниобия и тантала от железа и высокая сила тока угольной дуги (30 а при экспозиции 5 мин.), делают, по-видимому, применение этого метода очень ограниченным.

Нами использовался спектральный метод, рекомендованный Н. Ф. Захария, но с некоторыми изменениями, которые позволили увеличить чувствительность метода на один порядок, т. е. определять 0,002% тантала в полученных «концентратах».

### Ход спектрального анализа

Полученные после химического обогащения «концентраты» ниобия и тантала смешивались в соотношении 1:1 с угольным порошком, содержащим 0,75%  $\text{MoO}_3$  в качестве внутреннего стандарта. Смесь помещалась в кратеры угольных электродов, которые имели следующие размеры: диаметр и глубина отверстия—1,3 мм и 6 мм, диаметр и длина заточенной части—2,6 и 15 мм (рис. 1).

Испарение пробы производилось из отверстий обоих электродов (нижнего и верхнего, что способствовало стабилизации положения пламени и повышению чувствительности определения ниобия и тантала) в дуге переменного тока. Дуговой промежуток — 2 мм. Время сжигания пробы — 2,5—3 мин.

Фотографирование спектров велось на дифракционном спектрографе фирмы Берд (использовался спектр второго порядка. Частичное наложение спектра первого порядка на рабочую область устранялось при помощи светофильтра УФС-1). Вследствие использования прибора с большой депрессией возросло отношение интенсивности линий спектра к интенсивности фона. Последнее, наряду с использованием высокочувствительных пластинок, позволило сдвинуть предел чувствительности определения тантала в область более низких концентраций.

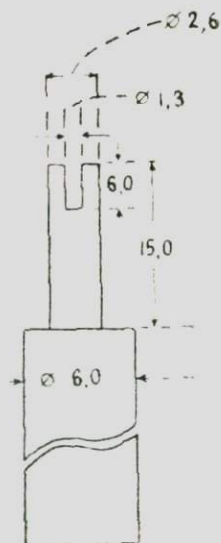


Рис. 1. Форма и размеры (в мм) верхнего и нижнего электродов.

Ширина щели спектрографа — 25  $\mu$ .

Спектры снимались на фотопластинки типа Микго чувствительностью 32 ед. ГОСТа. На одной пластинке снималось по три спектра каждого стандарта и образца. Время проявления фотопластинки 4 мин при 18°C. Проявитель готовился по рецепту, рекомендованному А. К. Русановым [157]. Эталоны приготавливались посредством смешивания 1:1 искусственной основы, имитирующей состав «концентратов», с вспомогательными смесями, которые содержали 0,75%  $\text{MoO}_3$  и известные количества  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Вспомогательные смеси<sup>8</sup> готовились на угольной основе, в которую добавлялись нужные количества  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и 0,75%  $\text{MoO}_3$ , затем порошок длительно перемешивался.

Состав основы для определения ниобия и тантала в «концентратах», полученных после двукратного таннинового обогащения:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —85%;  $\text{SiO}_2$ —12%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —1%;  $\text{SnO}_2$ —1%;  $\text{ZrO}_2$ —1%. В основу для анализа бокситов и глин вводилось 2% титана (соответственно уменьшается доля  $\text{SiO}_2$ ).

Использование предварительного химического обогащения обеспечивало относительное постоянство валового состава получающихся «концентратов». Поэтому состав анализируемых образцов практически не влиял на результаты анализа.

В качестве аналитических использовались линии, приведенные в табл. 17.

Близко расположенные к танталу линии железа Fe 2714,868 и Fe 2714,412, мешающие определению тантала по линии Ta 2714,67 Å на спектрографах КС-55 и ИСП-22, при использовании дифракционного спектрографа в области второго порядка спектра практически никакого влияния не оказывали.

По результатам фотометрирования вычислялись разности почернений линий определяемых элементов (Nb, Ta) и элемента сравнения (Mo), для каждой фотопластинки строился градуировочный график в координатах  $\Delta S$ -lgC (рис. 2). Градуировочные графики для определения ниобия и тантала, как видно, несколько искривляются в области малых содержаний. В нашем случае большинство определений велось на прямолинейном участке графиков. При необходимости определений в области искривления следует переходить от почернений линий к их интенсивности с помощью характеристической кривой фотопластинки.

Оценка почернений линий производилась на микрофото-

<sup>8</sup> Вспомогательные смеси для определения ниобия и тантала были получены из ИОНХ АН УССР (г. Одесса).



метре МФ-2. Содержания ниобия и тантала вычислялись по формуле

$$\text{Me}_2\text{O}_5 \% = \frac{B \cdot C}{a},$$

где  $a$  — исходная навеска в г;  $B$  — вес полученного «концентрата»;  $C$  — процентное содержание определяемой пятиокиси в «концентрате» [144]. Ошибка метода, согласно Н. Ф. Захариа [145] и А. К. Русанову [150], составляет  $\pm 10\%$  относительных при определении тысячных долей процента каждого из элементов с использованием химического обогащения (съемка на спектрографе ИСП-22 и КС-55).

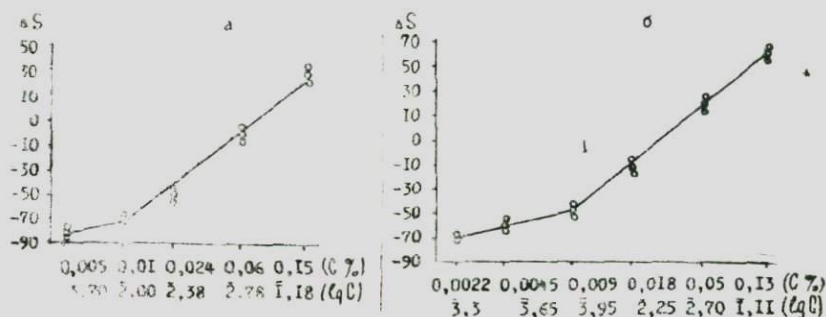


Рис. 2. Градуировочные графики для определения ниобия (а) и тантала (б).

Ошибка воспроизводимости определений ниобия и тантала при использовании дифракционного спектрографа имеет примерно ту же величину.

### ПРЯМОЙ МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Существенным недостатком спектрохимического определения ниобия и тантала является необходимость в предварительном химическом обогащении, что значительно усложняет анализ и нередко приводит к неконтролируемым ошибкам вследствие переведения пробы в раствор и последующего осаждения определяемых примесей.

С целью разработки метода прямого спектрального определения ниобия и тантала нами была исследована возможность повышения чувствительности спектрального метода за счет увеличения аналитической навески и селективной отгонки примесей металлов в виде легколетучих соединений из основы [158]. Для этого была использована направленная

термохимическая реакция в большом камерном электроде с независимым подогревом, по С. А. Шипицыну [159].

Учитывая возможность расходования вводимой химически активной добавки на взаимодействие с компонентами основы пробы, компоненты предварительно переводили в индифферентную форму и обрабатывали анализируемую пробу плавиковой кислотой. При этом кроме фторирования достигалось частичное (в зависимости от состава) обогащение пробы в результате удаления фторида кремния.

Исследования показали, что реакция образования летучих соединений определяемых элементов в условиях большого камерного электрода протекает эффективно в присутствии фторопласта-4 (полимера тетрафторэтилена), ранее применявшегося в аналитической практике [160]. Удовлетворительный результат дает также добавление хлорида меди [161], однако в его присутствии образуются летучие соединения железа, что приводит к значительному усложнению спектра. Кроме того, обнаружено, что в условиях большой по объему реакционной зоны выгоднее использовать реагент, создающий в ней значительное избыточное давление. В этом отношении фторопласт-4 выгодно отличается от хлорида меди; газообразные продукты реакции с большей скоростью поступают в плазму разряда.

Известно, что в плавиковокислой среде не образуются летучие соединения определяемых элементов. Их поступление в плазму разряда обусловлено лишь присутствием в реакционной зоне фтор- или хлорсодержащего реагента. В последних двух случаях отмечено также интенсивное образование летучих соединений циркония, гафния и некоторых других элементов.

Установлено, что содержание в исследуемых пробах до 0,01% ниобия не оказывает влияния на интенсивность аналитических линий поступающих в разряд редких металлов, в частности на линии тантала.

### Методика проведения анализа

Навеску анализируемой пробы в 1 г помещали в платиновую чашку, смачивали дистиллированной водой и вводили 10 мл плавиковой кислоты. Выпаривание проводили на водяной бане до получения сухого остатка. После выдерживания в сушильном шкафу при 105°C обработанный порошок взвешивали для расчета коэффициента обогащения, после чего смешивали с равным количеством реагента, состоящего из порошкообразного фторопласта-4, содержащего 25% угольного порошка. Полученный порошок вводили в полость двух камерных электродов, после чего отверстие камеры плотно закрыва-

ли пробкой из стандартного угольного стержня, имеющего осевой канал 1 мм (для этого использовали пробки, имеющие конструкцию малого камерного электрода). Длина камеры 60 мм, диаметр 12 мм, диаметр полости 5,8 мм, глубина 55 мм. Камеру с анализируемой пробой устанавливали в испарительную установку, детальное описание которой приведено в [158]. Последняя монтировалась на нижнем держателе дугового штатива ПС-164. Разогрев электрода (до 1100°C) осуществляли током в 100 а от понижающего трансформатора мощностью 1,5—2,0 квт. Ток регулировали ЛАТРОм, включенным в первичную обмотку трансформатора. Дуговой разряд питается от генератора дуги ДГ-2 током 20 а. Время разогрева электрода и фотографирования спектра 2 мин.

Спектры фотографировали дифракционным спектрографом ДФС-8 с обратной дисперсией 6 Å/мм и шириной щели 20 мк на фотопластишках «спектрографические» тип 1, чувствительностью 4 ед. по ГОСТу. Щель освещали стандартной 3-линзовой системой, имеющей высоту промежуточной диафрагмы 5 мм. Обработку спектрограмм осуществляли в стандартных условиях.

Фотометрирование осуществляли микрофотометром МФ-2. Совместно с ниобием и танталом можно определять цирконий, гафний. Градуировочные графики строятся в координатах  $\lg J_{\text{пр}}/J_{\text{ф}} - \lg C$ . В табл. 18 приведены аналитические линии определяемых элементов и нижний предел чувствительности метода.

Средняя квадратическая ошибка двукратного определения исследуемых металлов составляет 8—10%. Правильность анализа была проверена для тантала. Сопоставление результатов определений с химическим методом показало, что относительная ошибка не превышает 15—20%.

Методика предусматривает использование искусственных эталонов, приготовленных на основе природных объектов, не содержащих определяемых примесей, которые в основу вводились в виде высших окислов. Градуировочные графики, построенные по эталонам на основе различных типов осадочных пород и почв, совпадают. Подготовка эталонов аналогична подготовке анализируемых проб.

Этим методом мы исследовали пробы нижнемеловых отложений Таджикской депрессии.

## ПОВЕДЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ ИЗВЕРЖЕННЫХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

### ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Различные изверженные и метаморфические породы, попадая на поверхность литосферы в физико-химические условия зоны гипергенеза, разрушаются под действием агентов атмосферы, гидросферы и биосферы (вода, различные органические и минеральные кислоты и т. д.).

В зависимости от состава разрушающихся пород, геоморфологических и климатических условий образуются те или иные типы коры выветривания, характеризующиеся наличием определенной минералогической и соответственно химической зональности. С геохимической точки зрения состав коры выветривания обуславливается накоплением одних элементов и выносом других, поэтому важнейшими геохимическими показателями процессов выветривания являются ряды миграционной способности элементов в зоне гипергенеза.

А. Е. Ферсман [163], пользуясь данными В. И. Вернадского, следующим образом классифицирует элементы по их миграционной способности в зоне гипергенеза:

А. Активные мигранты: Н, В, С, N, О, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, К, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Cd, J, Cs, Ba, Au, Hg, Te, Pb, Bi, U-Ra.

Б. Малоподвижные мигранты: Li, Ti, Cr, Co, Ga, Ge, As, Se, Ag, Sb, Te, W.

В. Неактивные мигранты (вне вадозного режима поверхности): Re, Sn, Be, Th, Zr, Hf, Nb, Ta, Se, V, TR, Mo, Pt и ее группа.

Помещая ниобий и тантал в группу неактивных мигрантов, А. Е. Ферсман тем не менее отмечает [163]: «Подобно его аналогу—танталу—ниобий до сих пор совершенно неизвестен нам в гипергенной миграции, однако у нас нет полной уверенности, что такая точка зрения справедлива».

Указанные ряды были построены А. Е. Ферсманом главным образом теоретически на основании свойств ионов—их радиусов, заряда, поляризационных свойств и т. д. без учета влияния таких важных факторов, как исходный минералогический и химический состав выветривающихся пород, климатические и геоморфологические условия и т. д. [164, 165].

Б. Б. Полюнов [166] разработал количественный метод оценки миграционной способности элементов в коре выветривания. Этот метод базируется на сравнении химического состава материнской породы, подвергавшейся выветриванию, с составом сухого остатка речных вод, дренирующих области распространения этих пород. При этом миграционная способность хлора, как наиболее подвижного элемента, приравнивалась к 100. Метод Б. Б. Полюнова впоследствии был развит А. И. Перельманом [167]. При использовании данного метода были получены ряды миграционной подвижности некоторых элементов в коре выветривания изверженных пород [166, 167] (табл. 19).

Ряды подвижности, вычисленные Б. Б. Полюновым и А. И. Перельманом, носят общий характер и отражают последовательность выноса элементов из коры выветривания изверженных пород вообще. В различных конкретных случаях эти ряды могут меняться. Кроме того, метод Б. Б. Полюнова неприменим к характеристике древних кор выветривания. Для нахождения относительной подвижности элементов при образовании древних кор выветривания обычно пользуются сравнением химического состава исходной породы и продуктов ее выветривания. При этом допускается, что один из наиболее малоподвижных компонентов (элемент-индикатор, например алюминий или трехвалентное железо) совсем не выносится из коры выветривания. Относительно этого элемента-индикатора рассчитывается подвижность всех остальных компонентов [168, 170].

Некоторые авторы предлагают для устранения влияния небольшой подвижности элемента-индикатора вводить поправочный коэффициент, равный отношению:

$$\frac{\text{Содержание элемента-индикатора в материнской породе}}{\text{Содержание элемента-индикатора в любой зоне профиля выветривания}}$$

Умножая содержание каждого из элементов на поправочный коэффициент, можно избежать относительных колебаний величин, характеризующих подвижность компонентов, вследствие неполной инертности элемента-индикатора. Этим методом можно подсчитать также абсолютный привнос или

вынос элементов по отношению к материнской породе [169—171].

Гримальди [126] предложил графический метод для характеристики подвижности элементов по отношению к алюминию. Этот метод носит чисто качественный характер и применим только в случае наличия значительного числа анализов коры выветривания.

При интерпретации полученных нами результатов по корам выветривания подсчитывались коэффициенты концентрации элементов, равные отношению:

$$\frac{\text{Содержание элемента в какой-либо зоне коры выветривания}}{\text{Содержание элемента в исходной породе}}$$

Коэффициенты концентрации, имеющие значения больше 1, показывают, что происходит накопление элемента. Значения коэффициентов концентрации меньше 1 означают вынос элемента из коры выветривания. Изменение коэффициентов концентрации очень наглядно показывает характер поведения элемента в процессе выветривания, а также накопление или вынос его из зон коры выветривания. Для железа подсчитывались коэффициенты концентрации суммы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$ .

Для сравнения степени выноса и накопления различных элементов между собой подсчитывались средние коэффициенты концентрации. На основании средних коэффициентов концентрации строились ряды накопления элементов в коре выветривания. Следует отметить, что на основании данных, полученных этим методом, можно кроме построения рядов накопления элементов, в общем, обратных рядам миграции, в некоторой степени характеризовать процессы перераспределения элементов в пределах коры выветривания. Другие существующие методы, как нам кажется, данных для такой характеристики не дают.

В качестве объекта исследования поведения ниобия и тантала в процессах выветривания были выбраны коры выветривания, развитые на породах Украинского кристаллического массива. Эти коры выветривания отличаются чрезвычайно широким площадным распространением, часто завершенностью процессов разложения различных по составу исходных пород и довольно хорошей сохранностью продуктов разложения. Выбранный район очень важен и с точки зрения наличия в коре выветривания прослоев бокситов, которые, по мнению большинства исследователей, имеют типично латеритное происхождение. Существуют ли бокситы такого генезиса в других районах СССР, достоверно неизвестно. Довольно хорошая геологическая изученность коры выветривания на

породах Украинского кристаллического массива (результат работы украинских геологов Ю. Б. Басс, Е. Г. Куковского, А. Н. Виноградова и др.) также была благоприятным условием для проведения намеченного исследования именно в этом районе.

Для сравнения с вышеупомянутыми корами выветривания были изучены продукты выветривания габбро в районе Октябрьского массива (Приазовский щит) и метапикрита (территория Северо-Онежского бокситового месторождения на восточном склоне Балтийского щита).

### **ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И ТИПЫ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ИЗВЕРЖЕННЫХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД УКРАИНСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАССИВА**

Кора выветривания, развитая на породах Украинского кристаллического массива, изучалась многими исследователями [172—174]. Она имеет почти повсеместное распространение, отсутствуя лишь на приподнятых участках массива вследствие ее размыва в верхнетретичное время. Мощность коры выветривания колеблется в широких пределах и в среднем составляет 10—40 м. Начало и конец процесса выветривания устанавливаются в различных районах по-разному. Можно предполагать, что нижняя возрастная граница находится в карбоне, а верхняя—в нижнем эоцене [173].

Докембрий Украинского кристаллического массива представлен чрезвычайно разнообразным по составу комплексом пород. Его детальная стратиграфическая и минералогическая характеристика приведена в работах [175, 176] и др. С петрографической точки зрения породы докембрия можно свести к четырем главным типам [173]:

1) метаморфические породы эффузивно-осадочного комплекса—сланцы, кварцево-серицитовые, кварцево-плагиоклазово-слюдистые, кварцево-хлоритовые, апоспилиты, кварцевые апокератофиры и т. д.;

2) граниты и их мигматиты;

3) ультраосновные и основные породы (пироксениты, перидотиты, габбро и т. д.);

4) метаморфические аналоги ультраосновных и основных пород — тальковые, амфиболо-хлоритовые и хлоритовые сланцы.

При этом состав коры выветривания различный, четко выделяется кора выветривания по кислым, ультраосновным и основным породам [173]. Однако все коры выветривания объединяет наличие ярко выраженной зональности, которую, в общем, можно представить в следующем виде.

Нижняя зона — зона дезинтеграции. В ней происходит механическое разрушение первичных пород. Химические преобразования незначительны.

Переходная зона характеризуется постепенным изменением минералов исходной породы. В законченном виде эта зона почти полностью слагается новообразованиями минералов, которые сохраняют такое же структурное расположение, как и минералы, по которым они образовались.

Зона конечных продуктов выветривания резко отличается от предыдущих. Она характеризуется широким распространением свободных гидроокислов железа и иногда алюминия. Верхняя часть ее часто носит следы перестроения.

Данная зональность устанавливается почти всегда, за исключением тех случаев, когда исходные породы обладают ярко выраженной сланцеватостью. Кора выветривания таких пород не имеет переходной зоны и конечные продукты, пестрые каолины и охры, залегают непосредственно на слабоизмененных породах.

Согласно Е. Г. Куковскому и др. [173, 174], процесс выветривания пород Украинского кристаллического массива начался в условиях теплого, сухого климата, что повлекло за собой образование гидрослюдисто-монтмориллонитовых и гидрохлоритовых минералов. Затем (конец юры—начало мела) в условиях жаркого и влажного климата происходило образование белых и пестрых каолинов и охр. Таким образом, физико-химическая среда в первые стадии выветривания имела слабощелочную, или нейтральную, рН. Развитие растительности вызвало появление органических кислот в условиях теплого и влажного климата второго этапа, которое обусловило наличие слабокислой или кислой среды и интенсивное разложение продуктов выветривания, накопившихся в первые стадии процесса.

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ПОРОД УКРАИНСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ШИТА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В НИХ КИОБИЯ И ТАНТАЛА

##### Кора выветривания ультраосновных пород

Нами исследовался керновый материал из скважины 1254 (исходная порода представлена пироксенитом), расположенной севернее с. Молдовка Одесской области, и скважины 1789 (исходная порода—серпентинизированный пироксенит), расположенной западнее с. Лозовата той же области.



Минералогическое исследование этого типа коры выветривания произведено Ю. Б. Бассом, Е. Г. Куковским и др.

Неизменный пироксенит в основном сложен пироксеном (95—97%), который представлен диопсидом, иногда диопсид-геденбергитом и гиперстеном. В составе породы постоянно присутствуют магнетит (до 5%), хромит, шпинель (в незначительных количествах), иногда встречаются гранат, пирротин, ильменит.

Часто происходит серпентинизация пироксенов, которая может достигать значительных масштабов, как это имеет место в пироксените из скв. 1789. Серпентин обычно представлен антигоритом, серпофитом и хризотилом. В серпентинизированном пироксените встречаются также тремолит, гиперстен, биотит, магнетит. Кора выветривания по ультраосновным породам имеет хорошо выраженную зональность.

1. Зона дезинтеграции. Разрушение исходной породы, слабая нонтронитизация. Появляются прожилки, заполненные карбонатом и гидроокислами марганца. В верхней части зоны прожилки заполнены вторичным кварцем. Характерно полное отсутствие гидроокислов железа.

2. Переходная зона (зона нонтронитов и сильно ожелезненных нонтронитов). Представлена нонтронитами и небольшим количеством хлорита. Присутствуют также монтмориллонит, каолинит, бейделлит. Из реликтовых минералов отмечаются серпентин, магнетит, ильменит и хлорит.

3. Зона конечных продуктов выветривания — охр и бурых железняков с включением нонтронита, хлорита, галлуазита и каолинита. Гидроокислы железа представлены гетитом и гидрогетитом. В небольшом количестве присутствуют реликтовые минералы — магнетит, хромит и шпинель. Иногда в этой зоне появляется гиббсит. Для всего профиля коры выветривания ультраосновных пород характерно постоянное присутствие халцедона и опала.

Следует отметить, что кора выветривания серпентинизированного пироксенита, изученная из скв. 1789, имеет усложненную зональность вследствие наличия в исходной породе кварцево-полевошпатовых жил. Как будет показано далее, последнее обуславливает некоторую специфику химического состава данной коры выветривания.

Аналитическому изучению подвергались кроме ниобия и титала  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  и титан. Результаты анализов представлены в табл. 20 и 21.

Рассмотрим поведение каждого изученного элемента.

Кремнезем. Как видно из таблиц, количество кремнезема, испытывая некоторые колебания, падает с увеличением степени выветривания. Минимальные содержания  $\text{SiO}_2$  характерны для сильножелезистых разностей коры выветрива-

ния и железняков. Такую же картину показывают и вычисленные коэффициенты концентрации, которые колеблются от 0,06 до 0,93 (табл. 22 и 23). В случае серпентинизированного пироксенита такой картины не наблюдается, так как в коре выветривания накапливается химически устойчивый кварц, что нарушает общую картину поведения кремнезема при выветривании этой породы. Не исключена возможность, что верхние части коры выветривания подверглись вторичной силицификации, так как здесь нередко встречаются натечные выделения опала и халцедона.

**Титан.** В нижней части профиля выветривания намечается некоторый вынос титана (коэффициенты концентрации 0,48—0,9) и накопление его в верхних частях. Интересно, что максимальные концентрации титана (коэффициенты концентрации достигают значения 5,5) в коре выветривания пироксенита обычно приурочены к сильно ожелезненным горизонтам.

**Алюминий.** Характерно общее низкое содержание алюминия в исходных породах и отсутствие его в некоторых горизонтах профиля коры выветривания. Наблюдается рост содержания  $Al_2O_3$  с увеличением степени выветривания исходных пород (коэффициент концентрации лежит в пределах 5,7—13,7). В коре выветривания серпентинизированного пироксенита содержание алюминия более высокое, чем в продуктах разложения пироксенита, из-за присутствия в первом кварц-полевошпатовых жил.

**Железо.** На самых ранних стадиях процесса выветривания ультраосновных пород происходит переход значительной части двухвалентного железа в трехвалентное состояние. Особенно резкое накопление трехвалентного железа наблюдается в верхних горизонтах коры выветривания. Как видно из табл. 20 и 21, суммарное содержание двухвалентного и трехвалентного железа в исходных породах скв. 1254 и 1789 разное, но для обоих случаев наблюдается его некоторый рост по мере возрастания интенсивности выветривания. Коэффициенты концентрации для железа в обоих профилях очень близки и колеблются в пределах от 0,9 до 3,3.

**Ниобий и тантал** и соотношение их с другими элементами (Ti, Al, Fe). Содержание ниобия в пироксените составляет  $0,69 \cdot 10^{-4}\%$ , тантала— $0,08 \cdot 10^{-4}\%$ , отношение Nb/Ta равно 6,6. В серпентинизированном пироксените содержание ниобия и тантала несколько выше и равно соответственно  $3,17 \cdot 10^{-4}\%$  и  $0,3 \cdot 10^{-4}\%$  при отношении Nb/Ta, равном 10,6. В проанализированных Ранкамой [9, 42] двух образцах нормальных пироксенитов содержание ниобия равно  $0,14 \cdot 10^{-4}\%$  и  $14 \cdot 10^{-4}\%$ . Содержание тантала в них оказалось меньше, чем  $0,4 \cdot 10^{-4}\%$ .

А. П. Виноградов [110] приводит среднее содержание Nb в ультраосновных породах, равное  $1,0 \cdot 10^{-3}\%$ , и Ta —  $0,018 \cdot 10^{-1}\%$ . При сравнении с нашими анализами видно, что данные по ниобию очень близки, в то время как содержание тантала в пироксенитах несколько выше кларковых.

При выветривании ультраосновных пород в общем происходит накопление ниобия и тантала, причем у первого наблюдаются более высокие коэффициенты концентрации (до 150). У ниобия, также как и у титана, проявляется тенденция к накоплению в сильно железистых продуктах выветривания. В связи с этим, важно отметить, что в литературе описывались факты накопления ниобия в ожелезненных, лимонитизированных участках коры выветривания, которая развивается по карбонатитам. При этом в обогащенных участках ниобиевые минералы под микроскопом не обнаруживаются [64].

В процессе выветривания ультраосновных пород ниобий и тантал взаимосвязаны друг с другом (рис. 3). При увеличении содержания ниобия количество тантала также увеличивается. Однако, несмотря на такую связь, эти элементы могут вести себя по-разному в процессе выветривания, что и отражается в значительных колебаниях отношения Nb/Ta. Для того чтобы выяснить возможные причины разделения ниобия и тантала, были построены графики зависимости величины отношения Nb/Ta от содержания в пробах железа.

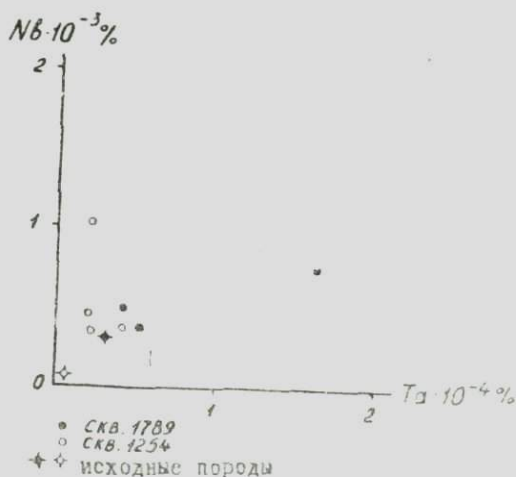


Рис. 3. Соотношение ниобия и тантала в коре выветривания ультраосновных пород.

Как видно из рис. 4, с увеличением количества трехвалентного железа увеличивается также отношение Nb/Ta, т.е. при образовании сильно железистых разностей коры выветривания и особенно железняков происходит преимущественное накопление в них ниобия, а не тантала. Было интересно также сравнить распределение ниобия и титана. Как видно из рис. 5, отношение Ti/Nb в случае серпентинизиро-

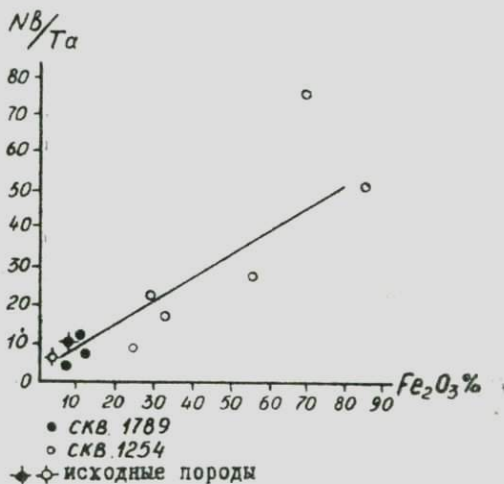


Рис. 4. Зависимость отношения Nb/Ta от содержания  $Fe_2O_3$  в коре выветривания ультраосновных пород.

ванного пироксенита характеризуется в общем высокими значениями и широкими пределами колебаний, в то время как содержание трехвалентного железа меняется незначительно. Иная картина наблюдается в случае коры выветривания пироксенита, где с увеличением содержания  $Fe_2O_3$  отношение Ti/Nb остается практически постоянным. Отсюда следует, что при выветривании пироксенита ниобий и титан, вероятно, тесно связаны при их вхождении в железняки.

Таким образом, мы видим, что в коре выветривания пироксенита при образовании железняков происходит отделение ниобия и титана от тантала. Можно предположить, что такое отделение вызвано двумя причинами.

Первая причина—возможно, различная сорбционная способность гидроокиси трехвалентного железа по отношению к ниобию, титану и танталу, перешедших в растворы в основном при разложении силикатной составляющей исходных

ультраосновных пород. Однако тогда трудно объяснить различное поведение ниобия и тантала, обладающих чрезвычайно близкими свойствами (одинаковая валентность, близкие ионные радиусы, однотипность химической связи и т. д.), которые характеризуют сорбируемость различных ионов.

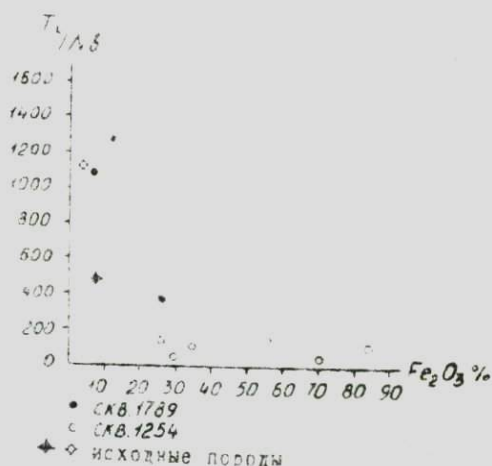


Рис. 5. Зависимость отношения Ti/Nb от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в коре выветривания ультраосновных пород.

По-видимому, несколько различное состояние ионов ниобия и тантала в растворах при одних и тех же условиях среды (рН и т. д.) не могло резко повлиять на разделение элементов, так как эти различия в значительной степени стираются из-за резкого количественного преобладания ниобия над танталом, как уже отмечалось ранее.

Если принять во внимание, что сорбция ниобия и тантала гидроокислами железа одинакова, то разделение этой пары элементов могло быть вызвано более легким выщелачиванием из выветривающейся породы ниобия, чем тантала, или несколько большей устойчивостью к гидролизу в водных растворах ниобия, что вызвало преимущественную миграцию его в верхние горизонты коры выветривания. Данные факторы обусловили нарушение отношения Nb/Ta в растворах, из которых впоследствии происходила равноценная сорбция этих элементов в верхней части коры выветривания, где наблюдается максимальное количество гидроокислов железа.

Вторая причина, по-видимому, заключается в кристаллохимических особенностях ниобия, тантала и титана. Можно предположить, что в железняках титан образует соединения с двух- и трехвалентным железом типа ильменита и титано-

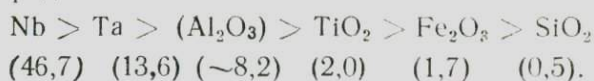
магнетита. В эти соединения, вероятно, изоморфно входит ниобий и частично тантал. Изоморфное замещение танталом титана имеет, видимо, ограниченное значение. Некоторое преимущество ниобия перед танталом при изоморфном замещении титана неоднократно отмечалось в литературе также для слюд и ряда минералов титана [9, 42, 91, 92]. Указанные факты находятся в соответствии с законом диагональных рядов Ферсмана [95, 108].

Таким образом, накопление ниобия в железняках может быть обусловлено его изоморфным вхождением в кристаллическую решетку минералов титана и железа, в то время как тантал остается в растворе и мигрирует за пределы коры выветривания в большей степени, чем ниобий.

Следует отметить, что предположения о причинах разделения ниобия и тантала, безусловно, требуют дальнейшего подтверждения как детальным изучением природных объектов, так и экспериментальными исследованиями по соосаждению.

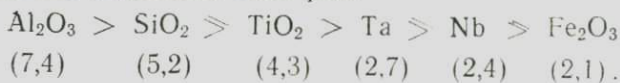
Учитывая поведение отдельных элементов в коре выветривания ультраосновных пород и вычисленные средние коэффициенты концентрации (табл. 22 и 23), можно наметить ряды накопления элементов для изученных кор выветривания.

В случае выветривания пироксенита наблюдается следующий ряд:



В этом ряду положение алюминия не совсем ясно, так как средний коэффициент концентрации можно было рассчитать только на основании двух определений, показавших присутствие алюминия. Соотношение подвижностей ниобия и тантала также не может считаться твердо установленным из-за сильного влияния на распределение ниобия гидроксидов железа, как было показано выше.

При выветривании серпентинизированного пироксенита наблюдается несколько иной ряд:



Особенности этого ряда вызваны некоторым различием в составе серпентинизированного пироксенита и неизменно-го пироксенита и присутствием в первом кварц-полевошпатовых жил, дающих резко отличные от серпентинизированного пироксенита продукты разложения.

Подводя итог рассмотрению поведения ниобия и тантала

в процессе выветривания ультраосновных пород, следует еще раз отметить сильное влияние на распределение этих элементов свободных гидроокислов железа, являющихся основными продуктами выветривания в силу высокого содержания железа в исходной породе. В гидроокислах железа происходит накопление ниобия (титана) и отделение его от тантала. Вследствие низкого содержания алюминия в ультраосновных породах свободные гидроокислы алюминия были распространены не широко в составе коры выветривания. Соответственно и влияние их на распределение ниобия, тантала и титана было, по-видимому, незначительным.

### Кора выветривания амфиболита

Основные породы представлены амфиболитами из скважин 3052 и 11123, расположенных в районе Высокопольского месторождения бокситов. Амфиболиты являются метаморфизованными эффузивными породами, которые по химическому составу соответствуют габброидной магме и являются производными диабазов [173, 174].

Амфиболиты сложены в основном амфиболом (60—70%) и плагиоклазом (до 25%). Амфиболы обычно представлены зеленой роговой обманкой, иногда актинолитом, а плагиоклаз—андезином или основным олигоклазом. В качестве второстепенных минералов отмечаются кварц (2 — 3%), биотит (присутствует постоянно, но в небольшом количестве), эпидот, цопаит, сфен (присутствует всегда, но не более 1%), апатит, ильменит, пирит, магнетит и т. д. [172, 174, 177].

В коре выветривания амфиболита наблюдается минералогическая зональность, во многом схожая с зональностью в коре выветривания ультраосновных пород. Меньшее количество железа и большее алюминия в амфиболите приводит к образованию в его коре выветривания монтмориллонит-бейделлитовой зоны вместо нотронитовой и гидрогетит-каолинитовой вместо охр и бурых железняков, которые характерны для коры выветривания ультраосновных пород.

Таким образом, минералогически кора выветривания амфиболита характеризуется наличием следующих зон (снизу вверх) [172—174, 177].

1. Зона разрушенного амфиболита. Амфиболит постепенно переходит в зеленовато-серую мелкозернистую породу. Появляются редкие прожилки монтмориллонита и каолинита.

2. Зона монтмориллонита-бейделлита. Сложена буровато-зеленой, светло-зеленой и серовато-белой рыхлой глинистой породой. Много прожилков карбонатов, гидроокислов

железа и кварца. Отмечается почти полное исчезновение хлорита, в то время как часть плагиоклазов остается еще неизменной. Кора выветривания в этой зоне сложена минералами группы монтмориллонита-бейделлита (27—82%), каолинитом (2—45%), минералами гидроокислов железа (5—18%), гидробиотитом (до 2%), хлоритом (до 8%) и единичными зернами гиббсита, сфена, пирита и т. д. Из реликтовых минералов характерны следующие: амфибол (5—24%), эпидот (до 5%), плагиоклаз (до 5%), ильменит (1,5—3,5%).

3. Зона гидрогетит-каолинитовая (пестрого каолина). Окраска преимущественно красно-бурая, иногда охристая. Структура исходной породы сохраняется. В верхней части зоны, под бокситами, отмечается глинисто-охристая, хрупкая порода с железистыми стяжениями и бобовинами. Встречаются прослойки железняка. Каолинит составляет 55—65%. В дисперсном каолините кроме гидроокислов железа присутствует лейкоксен. В этой зоне отмечаются также ильменит, рутил, анатаз, сфен, циркон, кристаллический гиббсит, немного бёмита и диаспора. Здесь, согласно Ю. Б. Бассу [172], ильменит часто замещается лейкоксеном.

4. Гидрогетит-гиббситовая зона. Сложена преимущественно гиббситом, минералами гидроокислов железа, небольшим количеством каолинита и бёмита. В этой зоне встречаются бокситовые залежи. Боксит имеет бобовую структуру и слагается главным образом дисперсной смесью гиббсита, каолинита и гидроокислов железа.

Таким образом, к основным минералам бокситов относятся гиббсит, бемит, каолинит, галлуазит, гидрогетит, гидрогематит, гематит. Встречаются также минералы группы монтмориллонита, лейкоксен, рутил, брукит, анатаз. Из реликтовых минералов присутствуют кварц, ильменит, магнетит, циркон и рутил.

Результаты анализов отдельных образцов представлены в табл. 24 и 25. Ю. Б. Басс [177] опубликовал ряд силикатных анализов по скважине 3052, они использовались в настоящей работе наряду с нашими данными. Следует отметить, что скважина 1123 не достигла коренной породы, поэтому коэффициенты концентрации элементов в данном случае не подсчитывались.

Рассмотрим некоторые закономерности поведения изученных элементов в процессе выветривания амфиболитов.

Кремнезем. Также как и в ходе выветривания ультраосновных пород, кремнезем постепенно выносится из коры выветривания. Минимальные его количества встречаются в верхних частях разреза, к которым приурочены бокситы и бурые желеняки. Коэффициенты концентрации показывают эту же тенденцию, уменьшаясь от 0,89 до 0,07 (табл. 26). Не-



которая часть кремнезема остается в виде редких зерен кварца.

**Алюминий и титан.** Оба элемента постепенно накапливаются в коре выветривания амфиболита. Интересно, что между алюминием и титаном наблюдается прямая корреляция (рис. 6), которая уже отмечалась для глин и бокситов [178, 179].

**Железо.** Наблюдается почти полное окисление двухвалентного железа и резкое накопление трехвалентного. Горизонты, сильно обогащенные гидроксидами железа, обычно содержат меньше глинозема, что хорошо видно на графике взаимозависимости  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  (рис. 7).

Титан, в основном следуя за алюминием, частично связан с гидроксидами трехвалентного железа. Однако в железняках, в отличие от бокситов, обогащения титаном не

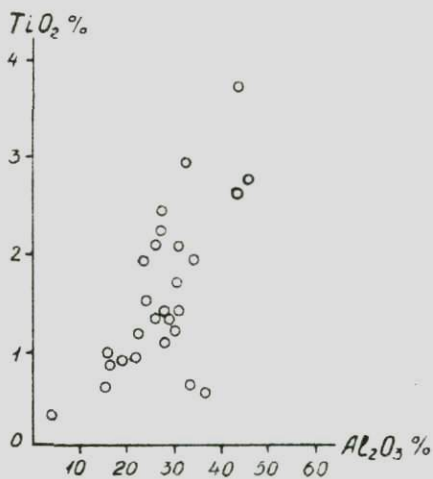


Рис. 6. Соотношение титана и алюминия в коре выветривания амфиболита.

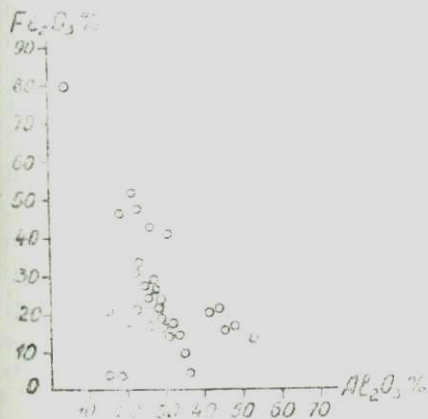


Рис. 7. Соотношение железа и алюминия в коре выветривания амфиболита.

происходит. Интересно отметить, что для бокситов, как было показано Бардоши [178], связь титана с железом выражена менее ярко, чем связь титана с алюминием.

Ниобий и тантал, соотношение их с другими элементами. В исходном амфиболите содержание ниобия составляет  $2,28 \cdot 10^{-4}\%$ , тантала —  $0,2 \cdot 10^{-4}\%$ , а соотношение Nb/Ta равно 10,3. Согласно Ранкам [9, 42], в основных

породах содержание ниобия составляет  $19 \cdot 10^{-4}$ , тантала—  $1,1 \cdot 10^{-4} \%$  при отношении Nb/Ta, равном 17,3. По самым последним подсчетам А. П. Виноградова [110], содержание ниобия в основных породах равно  $20,0 \cdot 10^{-4}$ , а тантала—  $0,48 \cdot 10^{-4} \%$ . Таким образом, только по танталу наши данные приближаются к кларковым содержаниям.

В коре выветривания амфиболита ниобий и тантал накапливаются совместно с титаном и алюминием (рис. 8, 9, 10).

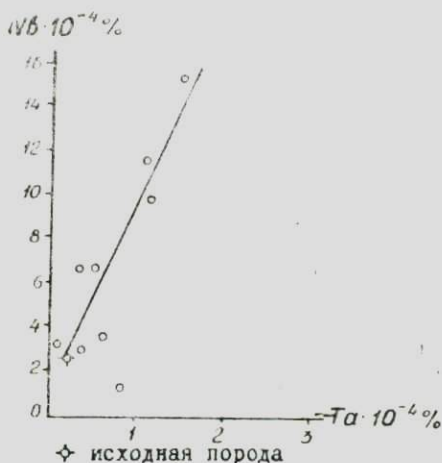


Рис. 8. Соотношение ниобия и тантала в коре выветривания амфиболита.

Также как и в случае титана, ниобий и тантал частично находятся в железистых разностях коры выветривания. Для железняков в общем характерно невысокое содержание этих элементов. Нахождение ниобия, тантала и титана в железняках объясняется, по-видимому, сорбцией, при этом какого-либо существенного разделения указанных элементов не происходит, в отличие от коры выветривания ультраосновных пород, в которой, как было показано, про-

исходит разделение ниобия и тантала.

Постоянство соотношения ниобия и тантала в процессе выветривания амфиболита, вероятно, объясняется наличием значительного количества этих элементов в ильмените, который частично остается неизменным. Коэффициенты концентрации ниобия и в меньшей степени тантала в коре выветривания амфиболита ниже, чем в продуктах разложения ультраосновных пород (см. таблицу 26). По степени на-

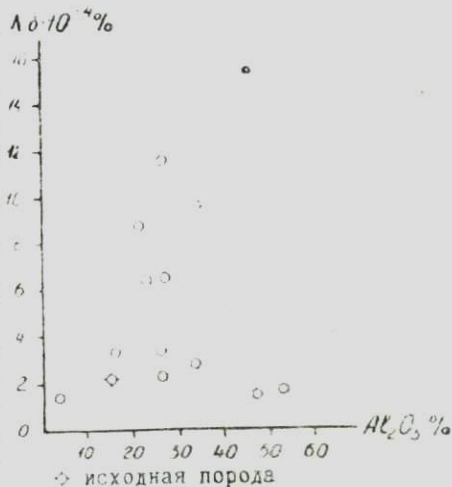
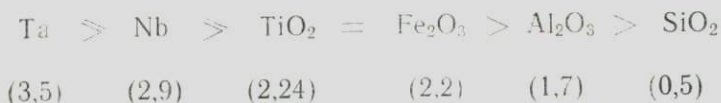


Рис. 9 Соотношение ниобия и алюминия в коре выветривания амфиболита.

копления в коре выветривания амфиболита элементы располагаются в следующий ряд:



Этот ряд очень близок к ряду, найденному для коры выветривания пироксенита, отличие состоит лишь в положении двух элементов — алюминия и ниобия. Для алюминия было выполнено небольшое число анализов по коре выветривания пироксенита, поэтому вполне вероятно, что его положение в ряду может измениться по мере накопления фактического материала. Более резкое накопление ниобия по сравнению с танталом, по-видимому, является спецификой поведения

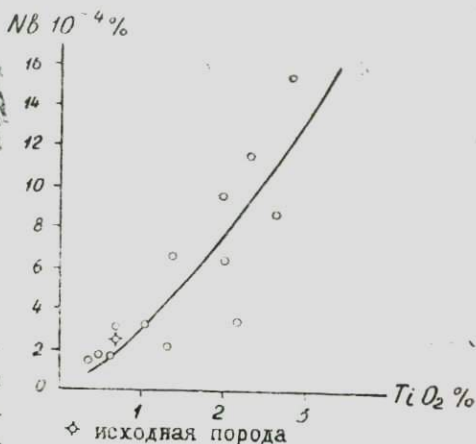


Рис. 10. Соотношение ниобия и титана в коре выветривания амфиболита.

этих элементов в коре выветривания пироксенита, которая характеризуется чрезвычайно большим количеством гидроксидов трехвалентного железа, обладающих большой сорбционной способностью.

Заканчивая обсуждение результатов, полученных при изучении данного типа коры выветривания, следует отметить, что наиболее характерной чертой поведения ниобия и тантала в процессе выветривания амфиболита является накопление обоих элементов совместно с титаном, алюминием и частично железом.

Заметного разделения ниобия, тантала и титана при выветривании амфиболита, вероятно, не происходит.

## Кора выветривания метаморфических сланцев

Изучалась кора выветривания, развивающаяся по хлорит-амфиболовому сланцу (скв. 2224). На юге Украинского кристаллического массива известно два типа коры выветривания по сланцам—охристый и каолиновый [172, 173]. Первый, по мнению Е. Г. Куковского [173, 174], развивается по сланцам, образовавшимся в результате метаморфизма ультраосновных пород. Отличительной особенностью его является отсутствие промежуточной зоны и расположение конечных продуктов выветривания—охр—непосредственно на исходных породах. Второй тип образуется при выветривании хлорит-амфиболовых сланцев, материнскими породами которых служили амфиболиты. Продукты выветривания этих пород сходны с породами коры выветривания амфиболитов.

Исходный хлорит-амфиболовый сланец сложен в основном хлоритом и амфиболами (актинолит и тремолит). Второстепенные минералы: полевые шпаты, кварц, мусковит, магнетит, сфен, ильменит, рутил и т. д.

Минералогическая зональность коры выветривания сланца представляется в следующем виде: хлорит-амфиболовый сланец → нонtronитизированный хлорит-амфиболовый сланец (I) → бейделлитовая порода с каолином и охрой (II) → пестрый каолин (III). К сожалению, в нашем распоряжении не было силикатных анализов тех образцов, которые анализировались на ниобий и тантал. Однако на основании работ Ю. Б. Басса [172, 177] и Е. Г. Куковского [173] можно сделать вывод, что в общем химические изменения хлорит-амфиболового сланца в процессе выветривания были такими же, как и в случае амфиболита (вынос  $\text{SiO}_2$  и накопление  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ ).

В хлорит-амфиболовом сланце содержится  $2,9 \cdot 10^{-4}\%$  ниобия и  $0,3 \cdot 10^{-4}\%$  тантала. Отношение Nb/Ta составляет 9,6. Из этих данных видно, что содержание ниобия и тантала в хлорит-амфиболовом сланце очень близко к их содержанию в амфиболите.

Ранкама [9, 42] провел два определения содержания ниобия и тантала в метаморфических породах и нашел, что в рогово-обманковом гнейсе содержание ниобия составляет  $4,8 \cdot 10^{-4}\%$ , тантала—менее чем  $0,8 \cdot 10^{-4}\%$ , а в кордиерит-антофиллитовой породе содержание ниобия менее чем  $0,02 \cdot 10^{-4}\%$ , тантала—менее  $0,8 \cdot 10^{-4}\%$ .

В процессе выветривания хлорит-амфиболового сланца происходит накопление ниобия и тантала, причем максимальные коэффициенты концентрации достигают значения 12 (в бокситовой породе из верхних горизонтов коры выветривания) (табл. 27). В среднем коэффициенты концентрации ниобия и

тантала в рассматриваемой коре выветривания (ниобия—4,86, тантала—5,56) занимают промежуточное положение между коэффициентами концентрации в коре выветривания ультраосновных пород и амфиболита.

Накопление ниобия и тантала в коре выветривания сланца идет практически параллельно (рис. 11). Наблюдается тенденция к одновременному увеличению содержаний ниобия и тантала, как это отмечалось для амфиболита.

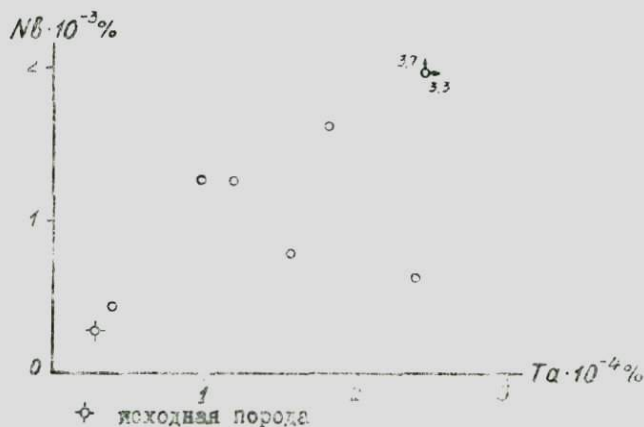


Рис. 11. Соотношение ниобия и тантала в коре выветривания хлорит-амфиболовых сланцев.

Отсутствие ярко выраженной промежуточной зоны, характерной для продуктов разложения амфиболитов, и достаточно высокие коэффициенты концентрации ниобия и тантала (по значениям промежуточных между коэффициентами концентрации в коре выветривания пироксенита и амфиболита), возможно, указывают на то, что данная кора выветривания близка к первому типу, выделенному Е. Г. Куковским [173]. Таким образом, можно предположить, что среди материнских пород изученных нами сланцев были и ультраосновные породы (хотя абсолютные содержания ниобия и тантала в хлорит-амфиболовом сланце и пироксените довольно сильно различаются).

#### Кора выветривания лабрадорита (скв. 3415)

Свежий лабрадорит состоит почти целиком из полевого шпата основного состава (лабрадора) с незначительной примесью темноцветных минералов (роговая обманка, хлорит и т. д.). Постоянно присутствует титаномагнетит и ильменит, количество которых иногда достигает 3—4%.

Термические и электронномикроскопические исследования, проведенные в лаборатории геохимии осадочных пород ГЕОХИ АН СССР, показали, что минералогическая зональность коры выветривания лабрадорита может быть выражена следующей схемой: зона разрушения (механическое выветривание и частичное развитие каолина по полевым шпатам) — переходная зона (значительная часть коры сложена каолинитом и галлуазитом) → зона конечных продуктов выветривания (количественное преобладание в породе охр над каолинитом и галлуазитом). Рудные минералы — ильменит и в особенности титаномагнетит — подвергаются частичному разложению в верхних частях коры выветривания [180, 191].

При разложении исходного лабрадорита в зоне выветривания происходит вынос щелочных и щелочноземельных элементов, а также кремнезема и железа (коэффициенты концентрации менее 1) и накопление титана и алюминия.

Содержание ниобия в неизменном лабрадорите составляет  $9,6 \cdot 10^{-4}\%$ , тантала —  $1,3 \cdot 10^{-4}\%$  при отношении  $Nb/Ta = 7,4$  (табл. 28). В проанализированных Ранкамой породах [9, 42], близких к лабрадоритам (лабрадоритовый пегматит, анортозит и битовнитовая порода), содержание ниобия и тантала оказалось ниже предела чувствительности использованного метода анализа. Приняв этот предел чувствительности за возможное содержание элементов, Ранкама вычислил максимально возможные содержания ниобия и тантала для мономинеральных пород. Они оказались равными:  $Nb = 0,28 \cdot 10^{-4}\%$ ,  $Ta = 0,65 \cdot 10^{-4}\%$ .

В процессе выветривания амфиболита ниобий и тантал накапливаются совместно с титаном и алюминием (рис. 12).

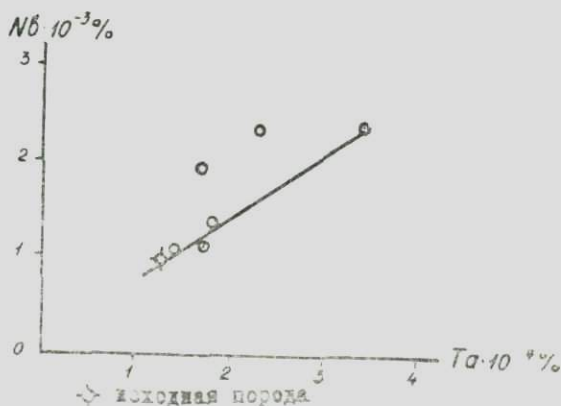


Рис. 12. Соотношение ниобия и тантала в коре выветривания лабрадорита.

Соотношение Nb/Ta в процессе выветривания практически остается постоянным (рис. 13) и не показывает какой-либо зависимости от изменения содержания титана, алюминия и железа. Это объясняется, вероятно, формами их нахождения в исходном лабрадорите, в котором преобладающая часть этих элементов находится в ильмените. В связи с этим интересно отметить, что в проанализированном Ранкамой [9, 42] ильмените из анортозита отношение Nb/Ta равно 10 (см. табл. 7), что очень близко к значениям, характерным как для неизмененного лабрадорита, так и для его коры выветривания (Nb/Ta = 6,7—11,4). Лишь незначительное количество ниобия и тантала связано, вероятно, с лабрадором, каркасная кристаллическая структура которого неблагоприятна для вхождения таких высоковалентных ионов, как Nb и Ta [9, 42]. Ограниченное вхождение ниобия и тантала в каркасные силикаты подтверждается также данными табл. 7.

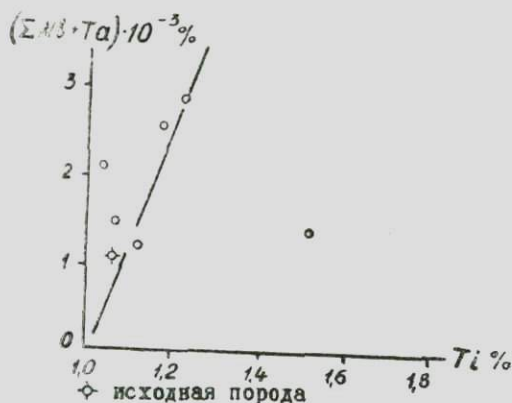


Рис. 13. Соотношение суммы (Nb+Ta) и титана в коре выветривания лабрадорита.

Высокая устойчивость ильменита к выветриванию приводит к накоплению его в продуктах разложения породы. Незначительное количество этого минерала подвергается лейкоксенизации, при которой приобретает подвижность железо, находившееся в ильмените, как видно из вычисленных коэффициентов концентрации. Вместе с ильменитом накапливается ниобий и тантал. Однако, как видно из коэффициентов концентрации, титан обладает несколько более высокой миграционной способностью, чем ниобий и тантал. Вполне вероятно, что этот факт объясняется вхождением титана в лабрадор и другие силикаты (по данным Ю. В. Копонова [182], содержа-

ние титана в нерудных минералах достигает 0,25—0,28%), которые подвергаются разложению и поэтому высвобождают титан, способный частично мигрировать из коры выветривания.

По степени накопления элементов в коре выветривания лабрадорита элементы располагаются таким образом (табл. 29):



Следовательно, можно отметить, что, вероятно, в распределении ниобия и тантала в коре выветривания лабрадорита определяющим фактором служит связь обоих элементов с ильменитом, устойчивым к химическому разложению. Видимого разделения ниобия и тантала при выветривании лабрадорита не происходит.

### Кора выветривания гранита

Разрез изучался по скважине 271. Нижняя часть разреза представлена среднезернистым биотитовым гранитом серого цвета. На первых стадиях выветривания, когда полевые шпаты частично каолинизированы, гранит теряет свою первоначальную прочность и становится рыхлым. В зоне перехода разрушенного гранита в каолиновую толщу, среди разложенных полевых шпатов, расположены зерна кварца и чешуйки биотита, которые постепенно превращаются в зеленую рыхлую массу гидрослюд.

Верхняя часть коры выветривания гранита нацело сложена белым каолином, приобретающим на некоторых участках буроватую окраску. В каолине обычно присутствуют мелкие чешуйки слюды и обломки кварца. Самая верхняя часть каолиновой толщи частично перемыта и сложена переотложенным (вторичным) каолином. Здесь же наблюдаются скопления органического вещества.

Согласно [174], полевые шпаты в коре выветривания гранита замещаются непосредственно каолинитом, минуя стадию образования гидрослюд, как это отмечалось для кор выветривания гранитов из других районов [183]. Гидрослюды обычно развиваются в незначительном количестве по плагиоклазу, а также в результате гидратации слюд исходной породы. Отсутствие гидрослюдистой зоны рассматривается Е. Г. Куковским [173, 174] как закономерность, характерная для всего южного склона Украинского кристаллического массива.

Биотит в процессе выветривания постепенно замещается гидробиотитом, который в верхней части коры выветривания почти полностью переходит в каолинит.



Изменение химического состава гранита в процессе выветривания видно из данных, представленных в табл. 30.

Содержание кремнезема в ходе выветривания остается практически постоянным, что вызвано накоплением устойчивого к выветриванию кварца. Часть кремнезема, освобождающаяся при разложении алюмосиликатов, выносится из коры выветривания, как показывают коэффициенты концентрации в некоторых зонах.

Интересной особенностью химических изменений в коре выветривания гранита является заметный вынос  $Al_2O_3$  и накопление трехвалентного железа.

Содержание ниобия в свежем граните составляет  $2,9 \cdot 10^{-4}\%$ , тантала— $0,4 \cdot 10^{-4}\%$  при отношении  $Nb/Ta=7,2$ . В литературе приводятся результаты довольно многочисленных определений содержания этих элементов в гранитах.

Кларковые содержания ниобия и тантала, согласно А. П. Вишegradову [110] и Ранкаме [9, 42], приведены в табл. 9. Е. Б. Знаменский [77, 90] показал, что содержания этих элементов в различных гранитах подвержены значительным колебаниям. Так, в калбинских гранитах содержание ниобия варьирует от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-3}\%$ , а тантала—от  $1,3 \cdot 10^{-4}$  до  $2,2 \cdot 10^{-4}\%$ ; в гранитах из В. Саяна содержание ниобия находится в пределах  $6,2 \cdot 10^{-4}$ — $14 \cdot 10^{-4}\%$ , а тантала— $1 \cdot 10^{-4}\%$  и менее. Согласно [76], в гранитах из Центрального Казахстана среднее содержание ниобия равно  $2,7 \cdot 10^{-3}$ , а тантала— $8 \cdot 10^{-4}\%$ .

В гранитоидных породах в результате исследований Е. Б. Знаменского [77, 90, 94], М. Кузьменко [92] и др. выявлен ряд особенностей поведения ниобия и тантала, зависящих как от количественного соотношения обоих элементов с титаном, так и от форм нахождения титана в породах. В сфенсодержащих ортитоносных гранитах основная масса ниобия и титана связана со сфеном и ортитом, а меньшая часть—с биотитом. При резком возрастании количества биотита в породах увеличивается также и количество обоих элементов, связанных с ним, однако и в этом случае количество ниобия и тантала, входящих в биотит, не намного превышает 50% от общего содержания их в породе [90]. Иное распределение ниобия и тантала наблюдается в гранитах, содержащих ильменит, монацит, циркон. В них большая часть обоих элементов связана с биотитом, в котором они концентрируются до 90% от общего количества их в породе. При этом ниобий обладает некоторым преимуществом перед танталом при вхождении в кристаллическую решетку биотита, что ведет к некоторому смещению отношения  $Nb/Ta$  в послемагматических образованиях [77, 92].

Можно предположить, что в исследованном нами граните ниобий, тантал и титан также частично связаны с биотитом.

который сравнительно легко разрушается в зоне выветривания, высвобождая при этом изоморфные примеси, в том числе и рассматриваемые элементы. Однако в этом случае, также как и в уже описанных типах коры выветривания, не наблюдается заметного обеднения этими элементами продуктов разложения исходной породы. Коэффициенты концентрации ниобия и тантала (2,5—2,7) близки к аналогичным коэффициентам большинства других изученных типов коры выветривания (табл. 31).

Разрушение биотита в коре выветривания и вследствие этого переход в растворы ниобия, тантала и титана, по-видимому, обусловило некоторое отделение ниобия и тантала от титана, что видно из колебаний отношения  $Ti/Nb$ . Существенного разделения ниобия и тантала в коре выветривания гранита не происходит (рис. 14). Лишь в двух образцах (32 и 47) отношение  $Nb/Ta$  несколько возрастает. Однако этот факт объяснить на основании выполненных анализов трудно.

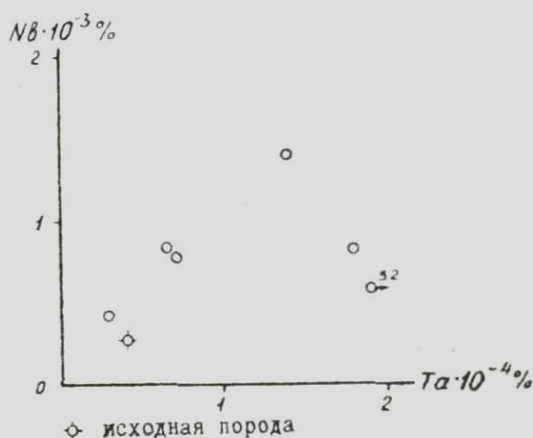
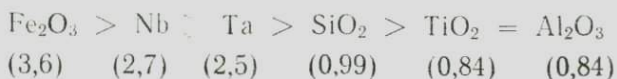


Рис. 14. Соотношение ниобия и тантала в коре выветривания гранита.

При рассмотрении вышеприведенных данных следует учитывать, что, вероятно, первичное распределение элементов в коре выветривания гранитов было значительно искажено вследствие механического вымывания, особенно из верхних частей, глинистых продуктов разложения.

Вышерассмотренный материал и вычисленные коэффициенты концентрации позволяют построить следующий ряд накопления элементов в коре выветривания гранита (см. табл. 31):



Этот ряд во многом отличен от рядов, характерных для коры выветривания ультраосновных и основных пород. В частности, большую подвижность, как видно, приобретают алюминий и титан, которые более всех остальных элементов выносятся при выветривании. Этот факт можно объяснить, по-видимому, если допустить, что возможно преимущественное вымывание глинистого материала из коры выветривания и остаточное накопление части титана в виде устойчивых минералов, в состав которых входят железо, ниобий и тантал.

Таким образом, фактический материал показывает, что в коре выветривания гранита, также как и в других исследованных случаях, происходит накопление ниобия и тантала, причем коэффициенты концентрации этих элементов близки к коэффициентам концентрации железа, а не алюминия и титана, которые склонны к выносу из коры выветривания.

Кроме описанных кор выветривания пород Украинского кристаллического щита для сравнения изучалось два профиля коры выветривания основных пород из других районов—Октябрьского массива и восточного склона Балтийского щита. Такое сравнение было интересно провести именно для основных пород, так как они, по мнению большинства исследователей, являются по химическому составу наиболее благоприятными с точки зрения образования бокситов.

Если кора выветривания на породах Октябрьского массива формировалась практически одновременно с описанными выше кора́ми выветривания, то разложение основных пород восточной части Балтийского щита протекало несколько раньше (кембрий—карбон). Поэтому можно было ожидать некоторые отличия в условиях выветривания основных пород этих районов (температура, влажность, содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере, геоморфологические и гидрогеологические условия и т. д.), несмотря на то, что в общем тип климата был, вероятно, одним и тем же.

### **Кора выветривания габбро (Октябрьский массив)**

Кора выветривания габбро исследовалась в районе Октябрьского массива, расположенного в юго-восточной части Приазовского кристаллического щита. Октябрьский массив сложен разнообразными породами, среди которых различаются габбро-пироксениты, сенициты, фойяиты и ультращелочные разновидности. Породы массива часто затронуты метасоматическими процессами (альбитизацией) [184, 185].

По преобладающему темноцветному минералу среди габ-

бро выделяются две разновидности—оливиновое и диаллаговое [186]. Кроме того, в породе присутствуют полевые шпаты (лабрадор) и в меньшем количестве—роговая обманка, биотит и рудные минералы (титано-магнетит, ильменит, магнетит).

Кора выветривания, развивающаяся по габбро, имеет мощность от 5—10 до 50—60 м и образовалась, по-видимому, в верхней юре—нижнем мелу.

Различная устойчивость минералов, слагающих габбро, и их стадийное выветривание приводят к образованию хорошо выраженной зональности в коре выветривания [184, 185].

Зона дезинтеграции и выщелачивания образуется в результате физического выветривания. Минеральный состав такой же, как и у исходной породы.

Зона слабоглинистых продуктов выветривания. В этой зоне начинается химическое преобразование первичных минералов. В ней происходит частичное окисление рудных минералов и слабое разложение породообразующих минералов с образованием гидрохлорита и гидрослюд.

Зона плотных структурных глин. Сложена в основном промежуточными минералами—гидрохлоритом, гидрослюдой и монтермитом, появляются каолинит, галлуазит, минералы группы монтмориллонита.

Зона глин, в которой еще сохраняется структура исходной породы. Широкое развитие глинистых минералов—монтмориллонита, монтмориллонита, галлуазита, каолинита, встречаются реликты гидрослюды. Характерно присутствие железняка.

Зона бесструктурных глин и охры. Характерно присутствие железняков.

#### Изменение химического состава и поведение ниобия и тантала в процессе выветривания габбро

Как видно из табл. 32 и 33, в процессе выветривания габбро происходит постепенный вынос кремнезема, алюминия и накопление трехвалентного железа и титана.

В свежем габбро содержание ниобия составляет  $20,1 \cdot 10^{-4}\%$ , тантала— $5,0 \cdot 10^{-4}\%$ , отношение Nb/Ta равно 4,0. В габбро из этого же района, согласно полуколичественным спектральным анализам Г. В. Писемского [184, 185], содержится  $186 \cdot 10^{-10}\%$  ниобия. Однако он отмечает, что содержание ниобия в габбро испытывает значительные колебания и зависит от степени альбитизации исходной породы. Поэтому содержание ниобия мо-

жет меняться от места к месту в пределах массива. Данных по танталу Г. В. Писемский не приводит.

Содержание ниобия, обнаруженное нами, очень близко к среднему по габброидным породам, вычисленному Ранкамой [9, 42] ( $21,4 \cdot 10^{-4}\%$ ); по танталу данные несколько расходятся ( $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ ).

Согласно А. П. Виноградову [110], среднее содержание ниобия в габбро  $20 \cdot 10^{-4}\%$ , тантала— $0,48 \cdot 10^{-4}\%$ .

По данным Г. В. Писемского [184, 185], подавляющая часть ниобия в габбро Октябрьского массива связана с породообразующими минералами, что объясняется наличием в них микроскопических включений пироклора. Поэтому поведение ниобия и, по-видимому, тантала в ходе выветривания габбро будет определяться поведением пироклора и других рудных минералов (циркона, титаномагнетита и др.), в которых также находится некоторое количество ниобия и тантала. Изменение химического состава пироклора в коре выветривания некоторых пород Октябрьского массива было изучено Г. В. Писемским, который установил, что кристаллы пироклора часто покрываются с поверхности пленкой гидроокислов железа и марганца. Отмечено, что метамиктные разности пироклора разрушаются легче кристаллических. При выветривании пироклора происходит окисление двухвалентного железа, интенсивное выщелачивание Na, K, U, Nb, Ta, Th, TR, Ca и накопление трехвалентного железа, титана и кремнезема.

Разложение пироклора в коре выветривания не является исключением. Так, в латеритных профилях отмечается коррозия кристаллов циркона, которой способствует наличие ярко выраженной зональности кристаллов и присутствие механических примесей различных минералов—монацита, гематита, кварца и т. д. [187, 188].

Было описано изменение титаномагнетита и ильменита в коре выветривания основных и ультраосновных пород Украинского кристаллического массива. В коре выветривания ильменит и титаномагнетит ведут себя по-разному. На ранних стадиях выветривания магнетитовая составляющая титаномагнетита окисляется и переходит в раствор. При этом освобождаются пластинчатые выделения ильменита [180]. При дальнейшем выветривании титаномагнетит полностью исчезает, остается только ильменит, который на самых поздних стадиях процесса частично замещается рутилом или анатазом. Такое замещение проходит, по-видимому, через несколько стадий: ильменит — гидратированный ильменит, → арizonит → лейкоксен → рутил (анатаз, брукит) [181]. В процессе такого замещения наблюдается некоторое увеличение содержания титана и  $H_2O$ , а также уменьшение суммы  $Fe_2O_3 + FeO$ .

Кроме этих данных в литературе имеются сведения о разложении минералов, содержащих изоморфные примеси ниобия и тантала, таких как касситерит и перовскит, которые обладают высокой химической устойчивостью [189, 190].

Таким образом, в коре выветривания различных пород может идти частичное разложение устойчивых к выветриванию минералов титана, циркония и т. д. и в результате—освобождение из них элементов, находящихся в виде изоморфной примеси.

Характеризуя поведение ниобия и тантала в коре выветривания габбро, следует отметить ряд примечательных особенностей.

Согласно Г. В. Писемскому, в коре выветривания габбро на самых последних стадиях выветривания (при образовании зоны бесструктурных глин), когда основная часть пирохлора и циркона превращается в землистую массу, происходит интенсивный вынос многих редких элементов, в том числе ниобия и титана. Наши анализы по ниобию этого вывода не подтверждают. В случае титана и тантала действительно наблюдается обеднение этими элементами самой верхней зоны коры выветривания (коэффициенты концентрации меньше единицы) (см. табл. 33). Таким образом, ниобий, тантал и титан, освобождающиеся при разложении пирохлора, остаются в основном на месте, за исключением поздних стадий выветривания, когда тантал и титан удаляются из пределов коры выветривания.

В ходе выветривания габбро ниобий и тантал связаны друг с другом. Имеется тенденция к параллельному изменению содержаний этих элементов (рис. 15). Примерно такое же взаимоотношение наблюдается между содержанием Nb, Ta, Ti,  $Fe^{+3}$  (рис. 16—19). На графиках соотношений  $Fe^{+2}$  и Nb, Ta, Ti некоторые точки (помечены крестиком) довольно сильно отклоняются от прямолинейной зависимости. Это результаты анализов проб из нижней зоны выветривания, где происходит резкое окисление двухвалентного железа, а существенного химического разрушения породы еще не происходит. Поэтому на графике резкому увеличению содержания трехвалентного железа (от 6,0% в габбро до 22,44% в первой зоне) не соответствует пропорциональное увеличение содержания Nb, Ta и Ti.

Однако эти взаимоотношения выражены не очень четко и здесь можно говорить лишь о тенденции, которая в общем виде была отмечена, в частности, для коры выветривания амфиболита. Интересно, что здесь, также как и в коре выветривания амфиболита, отношение Nb/Ta не показывает склонности к увеличению с возрастанием содержания  $Fe_2O_3$ , как, например, в случае с ультраосновными породами. Можно

предположить, что более или менее одинаковое вхождение ниобия, тантала и титана в железистые разности коры выветривания указывает на адсорбционный характер связи этих элементов с гидроокислами железа.

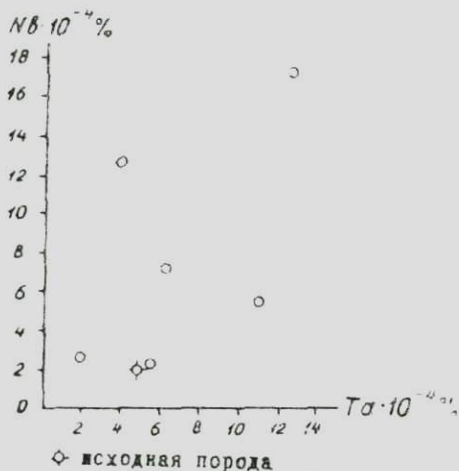


Рис. 15. Соотношение ниобия и тантала в коре выветривания габбро.

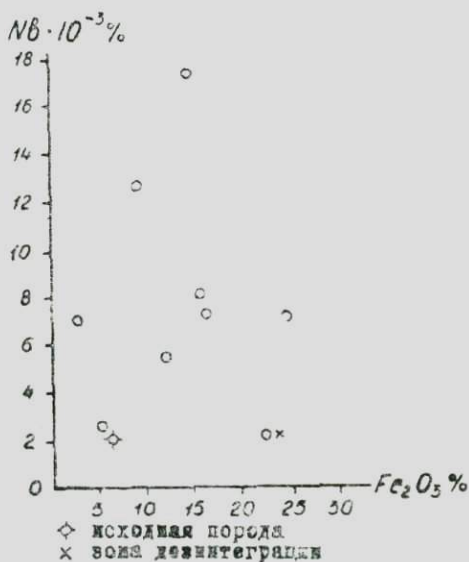


Рис. 16. Соотношение ниобия и трехвалентного железа в коре выветривания габбро.

Подсчитанные коэффициенты концентрации элементов показывают, что для случая коры выветривания габбро может быть построен следующий ряд накопления элементов:

$$\text{Nb} > \text{Ta} \geq \text{TiO}_2 \geq \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq \text{Al}_2\text{O}_3 \geq \text{SiO}_2$$

(3,12) (1,41) (1,25) (1,19) (0,99) (0,85)

Этот ряд близок к ряду, найденному для коры выветривания пироксенита и амфиболита. Отличие в положении ниобия и тантала, скорее всего, обусловлено различными формами нахождения этих элементов в указанных породах. В

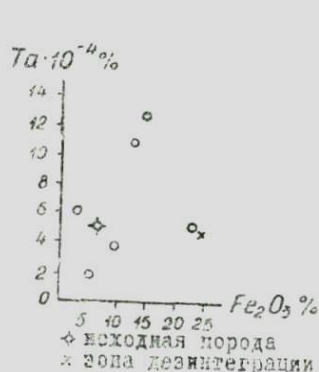


Рис. 17. Соотношение Ta и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в коре выветривания габбро.

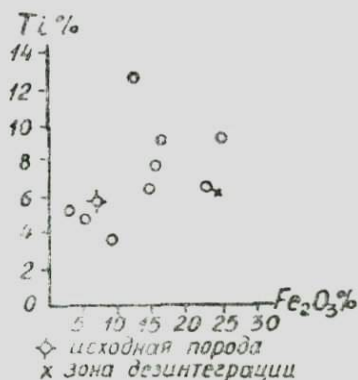


Рис. 18. Соотношение Ti и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в коре выветривания габбро.

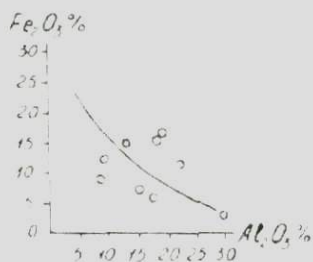


Рис. 19. Соотношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в коре выветривания габбро.

изученном габбро, как уже отмечалось, ниобий и тантал, по-видимому, связаны с пироксеном, который в пироксените и амфиболите отсутствует.

Сходство этого ряда чрезвычайно важно подчеркнуть в связи с тем, что исходные материнские породы близки по химическому составу, но выветривание их протекало в районах, в которых условия осуществления этого процесса могли иметь некоторые отличия (геоморфологические, гидрогеологические условия и т. д.).

Подводя итог, следует отметить, что в коре выветривания габбро, также как и амфиболита, ниобий и тантал накопи-



ваются в продуктах разложения исходной породы. Намечается связь этих элементов как с титаном, алюминием, так и с железом.

### Кора выветривания метапикрита (Восточный склон Балтийского щита)

Исследованная скважина (1935) расположена в районе Северо-Онежского месторождения бокситов, в восточной части Балтийского щита. Здесь архейские гранито-гнейсы прорваны молодыми интрузивными и эффузивными породами основного состава, к числу которых и относятся метапикриты.

Метапикрит представляет собой сильно измененную эффузивную разновидность кристаллических пород основного состава [191, 192]. В ней вкрапинки оливина и пироксена, составляющие иногда 50% всей породы, нацело замещены амфиболом и хлоритом. Амфибол обычно из ряда актинолита—тремолита.

Основная масса породы сложена тонкочешуйчатым агрегатом амфибола, хлорита, продуктами раскристаллизации стекла основного состава, сильно измененным полевым шпатом. В незначительных количествах встречаются серпентин, тальк, кальцит, мусковит, единичные зерна кварца, гематита, иногда сфена с развивающимся по нему лейкоксеном.

Согласно Левандо и Кальберг [191, 192], выветривание метапикрита протекало в три стадии.

1. Окисление железа. Незначительный вынос кремнезема и щелочей, увеличение содержания  $H_2O$ . Алюминий, титан, щелочноземельные элементы практически не мигрируют. Амфиболы и хлорит во вкрапинках остаются неизменными.

2. Во вторую стадию происходит увеличение окисного железа и  $H_2O$ , слабое возрастание содержания алюминия. Мало или совсем не выносятся из коры выветривания титан и кальций, который фиксируется в виде карбонатов.

Эта стадия характеризуется частичным разложением амфиболов и хлорита. Появляются минералы группы монтмориллонита.

3. В третью стадию наблюдается полное окисление железа и вынос кальция. Протекает процесс каолинизации. В коре выветривания происходит накопление  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  и резкий вынос  $SiO_2$  (отличительная черта этой стадии). Минералы железа представлены гидрогематитом и гидрогетитом. Структура образующейся породы реликтовая.

Таким образом, характерной чертой процесса выветривания метапикрита является сравнительно незначительный вынос элементов на первых стадиях и образование глинистых

минералов группы монтмориллонита. На конечной стадии процесса происходит резкий вынос  $\text{SiO}_2$  и каолинизация породы [191, 192].

В неизменном метапикрите содержание ниобия составляет  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ , тантала—менее  $0,2 \cdot 10^{-4}\%$  (табл. 34). Эти данные близки к средним содержаниям ниобия и тантала в габброидных породах, согласно Ранкаме [9, 42], и несколько

ниже кларковых значений, приводимых в работе А. П. Виноградова [110].

В процессе выветривания метапикрита ниобий и, по-видимому, тантал накапливаются в продуктах разложения совместно с алюминием, титаном и железом (рис. 20, см. табл. 34). Однако выяснить какие-либо особенности такого накопления не удастся вследствие незначительного числа проведенных анализов. Можно отметить, что коэффициенты концентрации ниобия в коре выветривания метапикрита колеблются от 0,76 до 9,4 и близки к коэффициентам концентрации этого элемента в коре выветривания амфиболита.

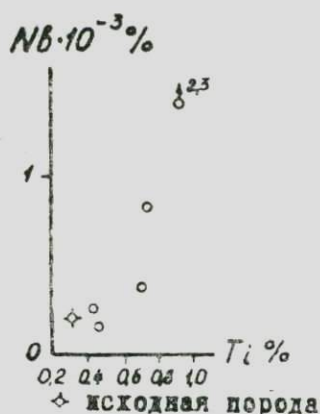
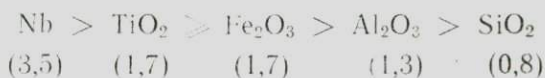


Рис. 20. Соотношение ниобия и титана в коре выветривания метапикрита.

Сходство с корой выветривания амфиболитов наблюдается и для ряда накопления элементов:



Для тантала коэффициент концентрации не подсчитывался.

Сравнение ряда накопления элементов в коре выветривания метапикрита с рядами для кор выветривания амфиболита и габбро показывает их почти полную идентичность. Это указывает, вероятно, на то, что в различных районах, характеризующихся в общем гумидным климатом (высокая влажность и температура, наличие органических кислот и т. д.), но имеющих несколько отличные условия протекания процессов выветривания (геоморфология, гидрогеология и т. д.), разложение основных пород идет по близкой схеме.

## В В О Д Ы

Проведенное исследование выявляет следующие основные черты поведения ниобия, тантала и некоторых других элементов в коре выветривания различных по составу изверженных и метаморфических пород.

1. Ниобий и тантал накапливаются в продуктах выветривания всех изученных типов исходных пород. Наиболее высокое накопление относительно исходной породы наблюдается в коре выветривания ультраосновных пород, характеризующихся присутствием большого количества гидроокислов трехвалентного железа. Высокие коэффициенты концентрации ниобия и тантала в коре выветривания ультраосновных пород показывают, что накопление этих элементов носит не остаточный характер, а обуславливается также и процессами перераспределения и сорбции.

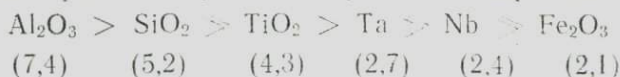
Таким образом, можно предполагать, что при выветривании ультраосновных пород происходит переход значительной части ниобия и тантала в растворы как при разложении основных породообразующих минералов, так и рудных (титаномагнетита, магнетита и т. д.). При миграции этих растворов в верхние части коры выветривания, где выпадает основная масса гидроокислов железа, из них сорбируется ниобий, тантал и титан. При этом ниобий в большей степени захватывается в железистые разности коры выветривания и железняки, чем тантал. Объясняется это более высокой подвижностью ниобия по сравнению с танталом, в связи с чем происходит смещение отношения Nb/Ta в сторону увеличения в растворах, дошедших до верхних частей коры выветривания, где происходит сорбция этих элементов, и более тесной кристаллохимической связью ниобия с титаном, чем тантала с титаном, что может также вызвать смещение отношения Nb/Ta в сторону увеличения. Можно ожидать, что в железняках образуются соединения титана с железом типа ильменита, титаномагнетита и т. д. При изоморфном замещении титана в таких соединениях ниобий обладает некоторым преимуществом перед танталом, в связи с чем происходит смещение отношения Nb/Ta в сильно железистых разностях коры выветривания.

2. Изученные элементы располагаются в следующие ряды накопления в корах выветривания различных по составу изверженных и метаморфических пород.

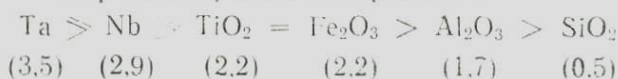
Кора выветривания пироксенита



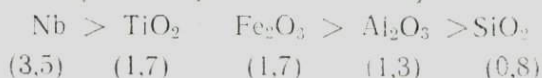
Кора выветривания серпентинизированного пироксенита



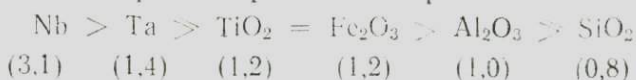
Кора выветривания амфиболита



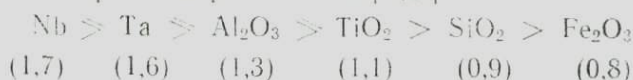
Кора выветривания метанкрита



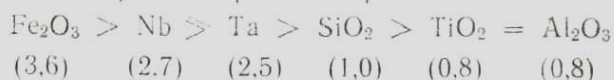
Кора выветривания габбро



Кора выветривания лабрадорита



Кора выветривания гранита



На рис. 21—24 графически изображена зависимость средних коэффициентов концентрации в отдельных зонах и в коре выветривания вообще от типа исходной породы. Как видно из этих рисунков и приведенных рядов накопления, в подавляющем большинстве случаев ниобий и тантал более всех остальных элементов накапливаются в коре выветривания, причем накопление начинается в переходной зоне и достигает максимума в конечных продуктах разложения.

Во всех отношениях кора выветривания серпентинизированного пироксенита представляет собой исключение. Коэффициенты концентрации элементов в ней ниже, чем в коре выветривания пироксенита. Это вызвано, как уже указывалось, сложностью состава исходной породы, в которой встречаются кварц-полевошпатовые жилы.

3. Характер поведения и степень накопления ниобия и тантала в коре выветривания зависит, по-видимому, от формы нахождения их в исходных породах (изоморфное вхождение в алюмосиликаты и силикаты или в минералы титана и циркон). Можно предполагать, что в коре выветривания

средние коэффициенты  
концентрации

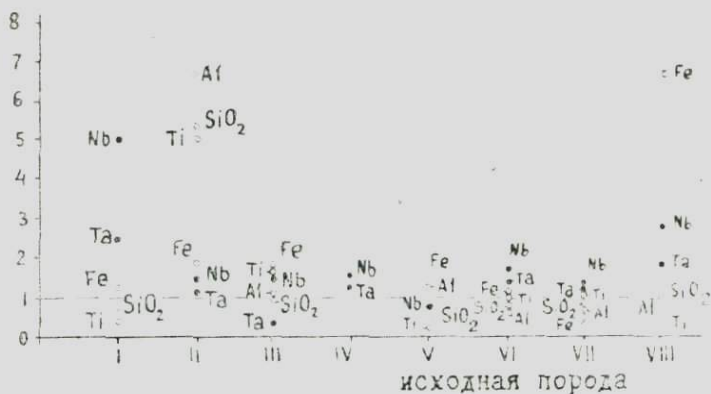


Рис. 21. Зависимость коэффициентов концентрации элементов в зоне дезинтеграции от состава исходной породы: I — пироксенит; II — сериентинизированный пироксенит; III — амфиболит; IV — хлорит-амфиболовый сланец; V — метапикрит; VI — габбро; VII — лабрадорит; VIII — гранит.

средние коэффициенты  
концентрации

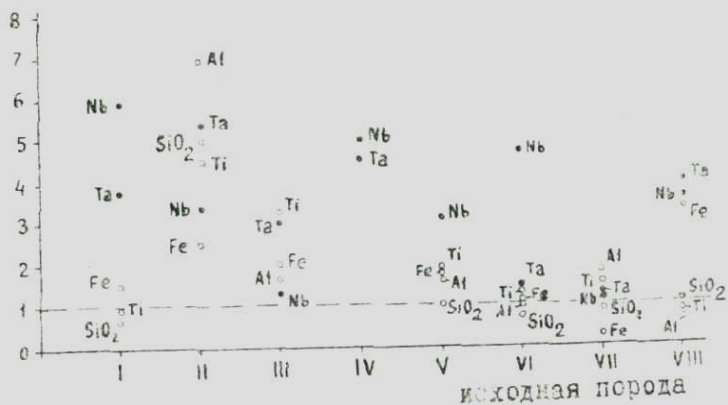


Рис. 22. Зависимость коэффициентов концентрации элементов в промежуточной зоне от состава исходной породы.

Условные обозначения те же, что и на рис. 21.

средние коэффициенты  
концентрации

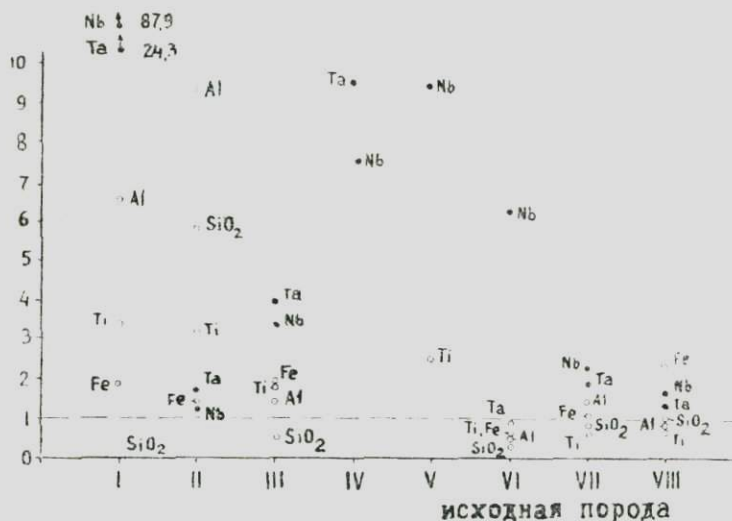


Рис. 23. Зависимость коэффициентов концентрации элементов в зоне конечных продуктов выветривания от исходной породы.  
Условные обозначения те же, что и на рис. 21.

средние коэффициенты  
концентрации

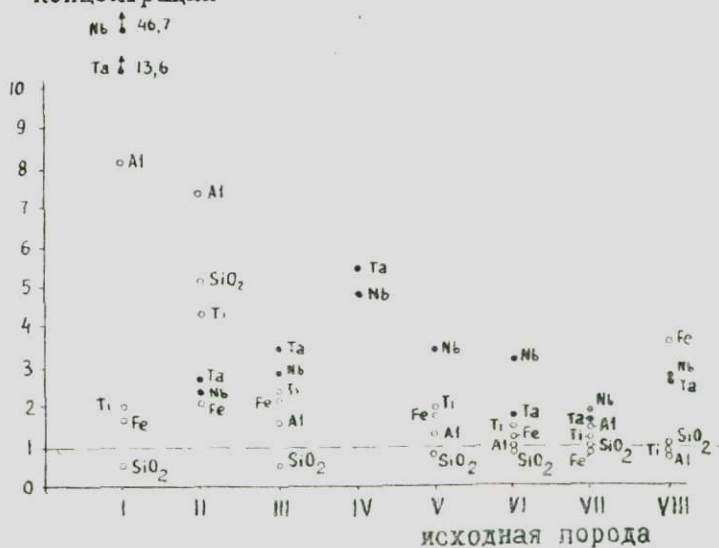


Рис. 24. Зависимость средних коэффициентов концентрации элементов в коре выветривания от состава исходной породы.

ультраосновных пород переход ниобия и тантала в растворы был максимальным, но вследствие высокой сорбционной способности гидроокислов трехвалентного железа эти элементы мало мигрируют из пределов коры выветривания, а накапливаются в ее верхних частях. При этом ниобий задерживается в большей степени, чем тантал.

В тех случаях, когда ниобий и тантал имеют невысокие коэффициенты концентрации, можно предполагать их связь с устойчивыми к выветриванию минералами титана и цирконием, образующими остаточные накопления. В связи с этим интересно отметить, что в коре выветривания и в бокситах, развивающихся по нефелиновым сиенитам, согласно данным Гордона и Мюрата [121], коэффициент концентрации ниобия составляет 3,8. Основная часть ниобия в нефелиновых сиенитах связана с титановыми и другими минералами, которые в основном переходят в кору выветривания и боксит в неизменном виде.

Другой причиной низких коэффициентов концентрации может быть переход ниобия и тантала в растворы при разложении алюмосиликатов и миграция этих элементов из пределов коры выветривания, когда сорбционные процессы на гидроокислах железа играли незначительную роль.

Не исключена возможность, что в некоторых случаях, как это, по-видимому, имело место в коре выветривания гранита, низкие коэффициенты концентрации обуславливаются также механическим вымыванием тонкодисперсных продуктов разложения. Совершенно очевидно, что рассмотренные причины незначительного накопления ниобия и тантала в корях выветривания не действуют отдельно, и в каждом конкретном случае можно говорить о преобладающей роли одной из них.

4. Средние коэффициенты концентрации железа, алюминия и титана для большинства исследованных кор выветривания довольно близки (см. рис. 24), независимо от состава исходных пород. Имеются и исключения. Первое—коэффициент концентрации алюминия в коре выветривания пироксенита. Этот коэффициент подсчитывался на основании небольшого числа определений и поэтому не может считаться окончательно установленным. Второе—коэффициент концентрации элементов в коре выветривания серпентинизированного пироксенита, особенности которой уже неоднократно подчеркивались.

Коэффициенты концентрации кремнезема во всех типах коры выветривания меньше единицы, что указывает на постоянный вынос этого компонента в процессе разложения различных исходных пород.

5. Сравнение кор выветривания, развивающихся на основных породах из различных районов и формировавшихся в различные геологические периоды, показало, что основной ход

этого процесса был сходен и может считаться характерным для гумидных областей. Некоторые различия в условиях разложения основных пород (геоморфологические, гидрогеологические условия и т. д.) существенно не повлияли на взаимоотношение изученных элементов в коре выветривания.

Заканчивая рассмотрение характера поведения ниобия, тантала и некоторых других элементов в процессах глубокого химического выветривания различных изверженных и метаморфических пород, следует отметить, что далее было бы логично остановиться на распределении этих элементов в бокситах, тесно связанных с корой выветривания. Однако данных по указанным бокситам недостаточно, поэтому удобно анализировать этот вопрос совместно с материалом по другим типам бокситов, а в следующей главе будет освещен вопрос о распределении ниобия и тантала в гумидном процессе осадкообразования.



## ГЛАВА V

### К ГЕОХИМИИ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ГУМИДНОМ БАССЕЙНЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

#### ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Настоящая глава посвящена вопросам поведения ниобия и тантала в процессе образования некоторых типов глини Русской платформы. Изучение этой пары элементов представляется особенно важным и интересным так как разделение химически близких элементов ( $Nb-Ta$ ,  $Zr-Hf$ ,  $Ga-Al$  и т. д.) происходит лишь в узких пределах физико-химических условий [179, 193, 194]. Сам факт разделения последних часто позволяет характеризовать геохимическую обстановку различных процессов, т. е. такие пары элементов могут быть использованы в роли геохимических индикаторов.

Геохимическая судьба ниобия и тантала в осадочном процессе, как уже отмечалось, зависит от ряда факторов и прежде всего от формы нахождения их в породах, подвергающихся выветриванию. Если ниобий и тантал изоморфно входят в минералы титана и циркония (титаномагнетит, ильменит, сфен, циркон и т. д.), весьма устойчивых к агентам химического выветривания, то они накапливаются в россыпях [9, 42, 72, 121]. Незначительная доля ниобия и тантала при этом, вероятно, переходит в растворы в результате частичного разложения упомянутых минералов [180, 181, 187, 188]. Гораздо большая часть ниобия и тантала может переходить в растворы при разложении породообразующих силикатных минералов, таких как биотит, мусковит, амфиболы, нироксены и т. д., несущих нередко основную массу ниобия и тантала пород в виде изоморфной примеси [77, 92, 93].

Степень разложения силикатной части пород и отделение ее от устойчивых к выветриванию минералов зависит от интенсивности химического воздействия агентов выветривания, что определяется в первую очередь высокой температурой и влажностью, участием активных органических кислот

и т. д. в сочетании со спокойным тектоническим режимом [195—197]. Такие условия характерны для гумидных зон платформенных областей земной коры. Поэтому объектом исследований был выбран яснополянский бассейн нижнего карбона Русской платформы, для которого свойственны типично гумидные условия осадкообразования.

Для сравнения проанализировали также несколько средних проб аридных глин фаменского яруса северо-запада Русской платформы.

Более обширные данные по распределению ниобия и тантала в аридных глинах будут даны далее в специальном разделе.

### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЯСНОПОЛЯНСКОГО БАСЕЙНА РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Палеогеографическая обстановка яснополянского бассейна складывалась под влиянием влажного тропического климата. Вследствие этого в прилегающих к бассейну областях протекали процессы глубокого химического разложения различных по составу пород, а также имел место интенсивный снос продуктов выветривания в сторону моря. При этом, как видно из схематической карты (рис. 25), образовалась минералогическая зональность, отражающая, по-видимому, наличие в яснополянском бассейне нескольких фациальных обстановок с различными физико-химическими параметрами [194, 198—200].

Зона пестроцветных континентальных отложений с бокситовыми породами. Она пространственно примыкает к областям сноса вещества и протягивается довольно широкой прерывистой полосой от южной окраины бассейна к северо-западной.

Минералогически эта зона представлена каолинитовыми глинами с примесью галлуазита и аллофана. В этих же отложениях повсеместно встречаются свободные гидраты окислов алюминия—гибсит и псевдогибсит (в южной части) и бёмит (в северо-западной части бассейна). По валовому химическому составу разности, богатые гибситом и аллофаном, приближаются к бокситовым породам, от которых они отличаются практически полным отсутствием титана, галлия и т. д.

Образование пород этой зоны шло в условиях, близких к условиям коры выветривания и области сноса, которые характеризовались низкими значениями рН и окислительными или слабо восстановительными Eh среды.

Зона континентальных угленосных отложений занимает промежуточное положение между собственно континентальными и морскими отложениями. Типично кон-



Рис. 25. Схема расположения точек отбора средних проб фаменских и яснополянских глин и содержание в них ниобия и тантала (карта заимствована из [179, 193]).

Условные обозначения:

1 — области выветривания и сноса; 2 — области вероятного распространения яснополянских осадков, впоследствии размытых; 3 — континентальные нестроцветные каолинитовые глины с примесями галлауазита, аллофана и гидроокислов алюминия; 4 — континентальные каолинитовые угленосные глины и каолинитовые глины опресненных лагун с примесью гидрослюд; 5 — преимущественно прибрежно-морские гидрослюдистые глины с примесью бейделлита, каолинита и монтмориллонита; 6 — местоположение точек отбора средних проб фаменских глин; 7 — местоположение точек отбора средних проб яснополянских глин; 8 — содержание ниобия (числитель) и тантала (знаменатель) в средних пробах; 9 — местоположение фациальных профилей через яснополянский бассейн.

континентальные условия довольно часто нарушались кратковременными наступлениями моря. Минералогически эта зона характеризуется наличием каолинита с примесью гидрослюды. Глины и пески этой зоны содержат обычно значительные количества органического вещества. Встречаются залежи бурого угля.

С физико-химической точки зрения эта зона характеризовалась изменчивостью pH среды от кислой до слабощелочной, а также резко восстановительными условиями вследствие присутствия значительного количества органического вещества.

Зона прибрежно-морских и морских песчано-глинистых отложений занимает центральные

части бассейна. Минералогически представлена гидрослюдами с примесью каолинита. Вместе с тем отмечается и появление монтмориллонита, бейделлита и незначительного количества карбонатного материала. Среди обычных акцессорных минералов присутствует глауконит. Отмечена также морская фауна [199].

Все эти формы указывают на существование в этой зоне прибрежно-морских и морских условий осадконакопления, для которых характерна щелочная среда (повышенные по сравнению с предыдущими зонами значения рН).

Следует еще раз отметить то обстоятельство, что характер выветривания и осадкообразования в различных районах бассейна и в прилегающих к нему областях сноса был несколько различным. В северо-западной части бассейна развивались процессы выветривания, которые вели к образованию пестроцветных толщ, содержащих бокситоподобные породы обычного состава. В южном крыле широким распространением пользуются гиббсит-аллофановые породы, отличительной особенностью которых является практически полное отсутствие в них титана, ниобия (тантала), галлия [179, 194, 201]. Имеются все основания полагать, что образование последних протекало при активном участии сернокислых растворов, образовавшихся в процессе выветривания девонских пиритоносных песчано-глинистых толщ [198, 202, 203]. Доказательством значительного влияния сернокислых растворов в этом процессе служит кроме прочих фактов почти повсеместное распространение под гиббсит-аллофановыми породами прослоев гипса. Несмотря на локальность процесса сернокислотного выветривания и переноса вещества, он наложил существенный отпечаток на геохимическое распределение элементов.

Таким образом, можно ожидать некоторых различий в поведении элементов при осадкообразовании в северо-западной и южной части бассейна.

#### **СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ И ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ГУМИДНЫХ И АРИДНЫХ ГЛИНАХ**

Результаты проведенных анализов представлены в табл. 35.

Среднее содержание ниобия в исследованных глинах составляет 0,00183%, тантала—0,00020%, отношение Nb/Ta равно 9,1.

Эти данные несколько отличаются от приведенных в литературе, хотя и близки к ним. Согласно Гольдшмидту [118], среднее содержание ниобия в глинистых сланцах составляет 0,0020%. В четырех образцах глин и глинистых сланцев Ран-

кама обнаружил от 0,0002 до 0,0034% ниобия и от 0,00016 до 0,0016% тантала (при колебании отношения Nb/Ta от 1,1 до 21,2 [9, 42]). Содержание ниобия в Балтийских глинах, согласно Ранкаме [42], равно среднему содержанию его в гранитах (0,0020%). По данным А. П. Виноградова [110], среднее содержание ниобия в осадочных породах (глинах и глинистых сланцах) составляет 0,002%, тантала—0,00035% (отношение Nb/Ta=6).

При сравнении глины гумидного и аридного генезиса заметны резкие отличия содержания в них ниобия и тантала. Так, если среднее для гумидных глины по ниобию составляет 0,00201%, а по танталу—0,00024% (отношение Nb/Ta=8,4), то для аридных глины ниобия—0,00133% и тантала—0,00009% (отношение Nb/Ta=14,8). Эти различия находят свое объяснение в условиях формирования глины аридного и гумидного происхождения. Аридные глины образуются в условиях, характерных для пустынных областей, и представляют собой продукты неглубокого изменения материнских пород. Образование же гумидных глины протекает в условиях интенсивного разложения первичного материала и выноса большого числа элементов—K, Na, Ca, Mg, SiO<sub>2</sub> и т. д. вследствие широкого участия в процессе органических кислот и наличия высокой влажности [195—197]. Поэтому в гумидных глинах, более чем в аридных, происходит накопление ниобия и тантала, также как и Ti, Zr, Ni [193].

Отношение Nb/Ta в аридных глинах (14,8) несколько выше, чем в гумидных (8,4), что указывает, скорее всего, на более высокую миграционную подвижность ниобия по сравнению с танталом в условиях гумидного процесса образования глины. Эта же геохимическая черта ниобия проявляется как на приводимых гистограммах, так и при рассмотрении распределения обоих элементов по площади яснополянского бассейна (см. рис. 25).

Как показано А. Б. Роновым [204], для глины, являющихся продуктами неглубокого химического разложения и сравнительно незначительного выноса компонентов первичных пород (континентальные глины холодного и умеренно холодного климата), кривые частот распределения содержаний элементов (K, Na, Ca, Fe, Al и т. д.) имеют незначительную асимметрию или симметричны. С увеличением интенсивности химического разложения и выноса компонентов (континентальные глины влажного и жаркого климата) асимметрия кривых распределения подвижных компонентов (K, Na, Ca, Fe,) резко усиливается. В случае малоподвижных компонентов (Al, Ti) характер распределения практически не меняется (кривые симметричны или близки к этому). Таким образом, с увеличением подвижности элемента в процессе образования глины

асимметрия кривых распределения его содержаний возрастает.

С этой точки зрения интересно сравнить характер распре-

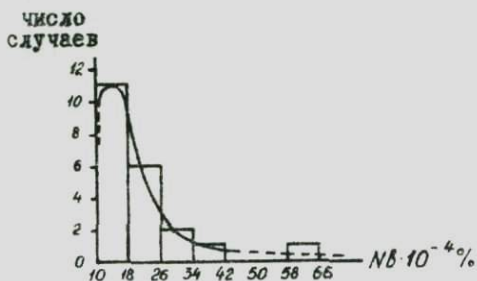


Рис. 26. Гистограмма распределения ниобия в гумидных глинах.

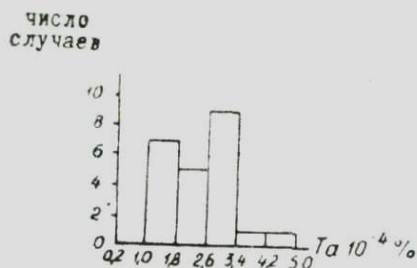


Рис. 27. Гистограмма распределения тантала в гумидных глинах.

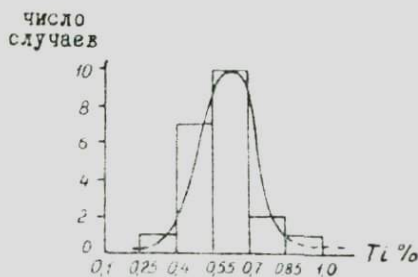


Рис. 28. Гистограмма распределения титана в гумидных глинах.

деления содержаний ниобия и тантала в гумидных глинах с распределением титана и циркония. На приведенных рисунках (рис. 26—30) видно, что характер распределения содержания ниобия и тантала неодинаков, при этом гистограмма для ниобия имеет явно более асимметричное строение. Строение кривой распределения тантала близкое к строению гистограмм титана и циркония. Основываясь на этих фактах, мы можем предполагать наличие несколько более высокой подвижности ниобия по сравнению с танталом, титаном и цирконием в условиях образования гумидных глин. В случае ниобия и тантала это предположение, по-видимому, подтверждается

также более равномерным распределением тантала, чем ниобия по площади бассейна (см. рис. 25), и тем, что наблюдаемые колебания в отношении Nb/Ta обычно вызываются изменениями содержаний ниобия.

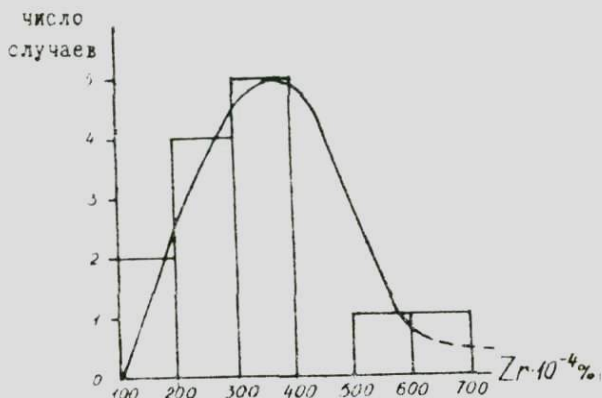


Рис. 29. Гистограмма распределения циркония в гумидных глинах.

### ПОВЕДЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ГЛИН В ГУМИДНОМ БАССЕЙНЕ

Для характеристики гумидного типа осадкообразования в морском бассейне были проанализированы средние пробы из трех профилей, отражающих постепенный переход от области сноса материала к типично морским глинистым отложениям.

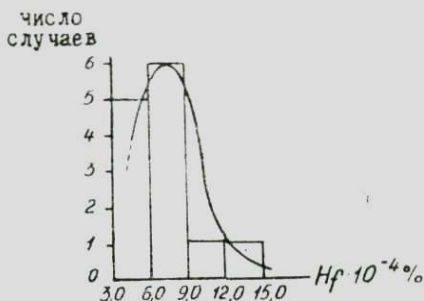


Рис. 30. Гистограмма распределения гафния в гумидных глинах.

При рассмотрении изменения абсолютных содержаний ниобия и тантала по фациальному профилю от типично континентальных отложений к морским видно, что количество этих элементов снижается от области сноса вещества к центру бассейна (см. рис. 25). Такая же картина наблюдается и в случае алюминия, титана, циркония и т. д. [179, 193, 194, 198].

Между ниобием и танталом существует определенная взаимозависимость, имеет место тенденция к увеличению содержаний тантала с ростом количества ниобия (рис. 31).

Для аридных глин и проб гумидных глин, отобранных в южной части бассейна, такой зависимости содержаний ниобия и тантала не наблюдается. Отклонения содержаний элементов в глинах из южной части бассейна находят свое объяснение

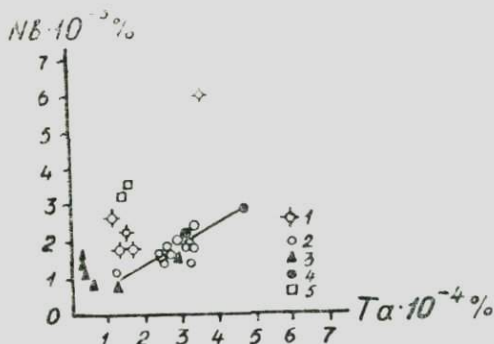


Рис. 31. Зависимость между содержанием ниобия и тантала в глинах Русской платформы:

1 — глины  $C_1$  асп. гумидного генезиса из южной части бассейна; 2 — то же из западной и северо-западной частей бассейна; 3 — глины  $D_2^3$  аридного генезиса; 4 — фракция глин 0,1—0,01 мм; 5 — фракция глин <0,001 мм.

Следует отметить, что взаимосвязь, аналогичная связи ниобия и тантала в глинах, отмечается также у  $Nb(Ta)-Ti^9$ ;  $Nb(Ta)-Zr$ ;  $Nb(Ta)-Al$ , т. е. вся эта группа элементов ( $Nb, Ta, Zr, Ti, Al$ ), отличительная черта которых — склонность к гидролизу в водных растворах, тесно связана в условиях гумидного осадкообразования (рис. 32—37). Наряду с такой близостью указанных элементов имеются и специфические различия, что следует из наблюдающихся колебаний отношений  $Ti/Nb$ ,  $Zr/Nb$  и т. д. При этом наиболее ярко эти различия выступают при анализе проб из южной части бассейна.

Прежде чем перейти к рассмотрению факторов, влияющих на характер поведения ниобия и тантала в гумидном бассейне, следует отметить, что все описываемые далее соотношения носят характер тенденций. Это вызвано главным об-

<sup>9</sup> Интересно отметить, что в изверженных породах по данным Ранкамы [9, 42], не наблюдается прямой зависимости содержания ниобия и тантала, а также ниобия и титана и т. д.



разом взаимным наложением терригенного (сюда же относятся и коллоидный процесс) и химического процессов переноса вещества. Поэтому совершенно очевидно, что явления, связанные с поведением элементов при их переходе в водные

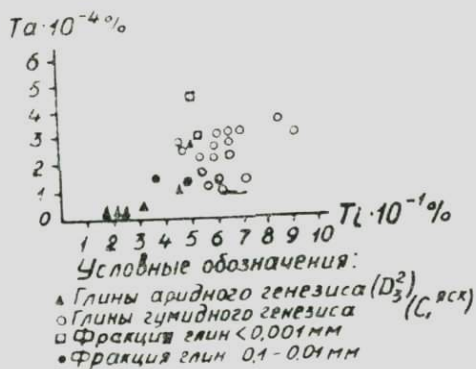


Рис. 32. Соотношение тантала и титана в глинах.

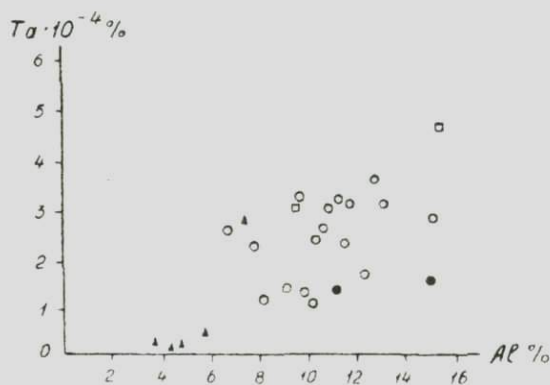


Рис. 33. Соотношение тантала и алюминия в глинах.

Условные обозначения на рис. 33—37 те же, что и на рис. 32.

растворы, наиболее ярко будут проявляться в южной части бассейна, а на северо-западе и западе они будут значительно «подавлены» терригенным процессом.

Кроме того, относительная мелководность бассейна препятствовала проявлению химических закономерностей в распределении ряда элементов (Nb, Ta, Ti, Al и др.) [198].

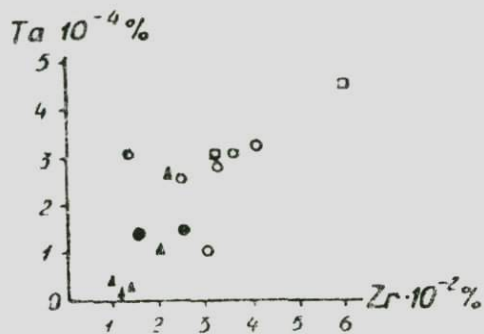


Рис. 34. Соотношение тантала и цирконии в глинах.

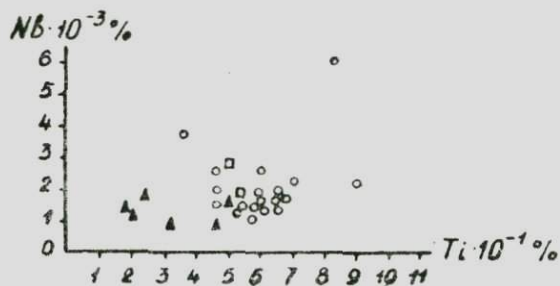


Рис. 35. Соотношение ниобия и титана в глинах.

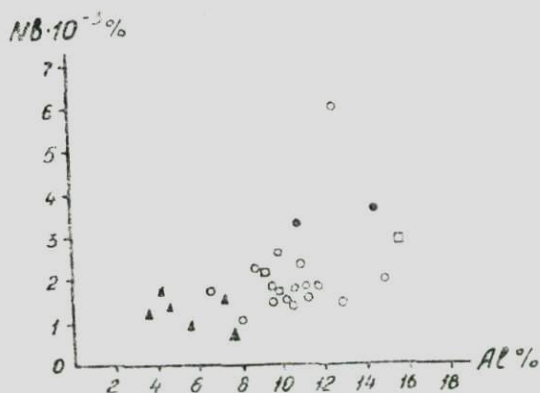


Рис. 36. Соотношение ниобия и алюминия в глинах.

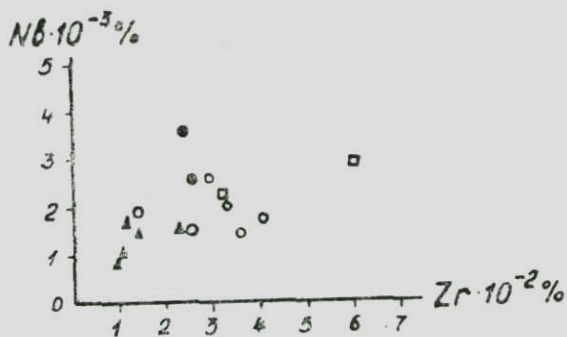


Рис. 37. Соотношение ниобия и циркония в глинах.

### ПРИЧИНЫ КОЛЕБАНИИ ОТНОШЕНИЯ Nb/Ta В ГЛИНАХ

В общем, по всем изученным профилям наблюдается тенденция к увеличению отношения Nb/Ta от области сноса к прибрежным частям и далее в глубь моря (рис. 38). При этом величины отношений и их колебания на разных профилях не одинаковы. Они минимальны по профилю I (р. Шуя — Москва) и II (Ярцево—Москва), где основную роль в переносе вещества играл терригенный процесс, и максимальные

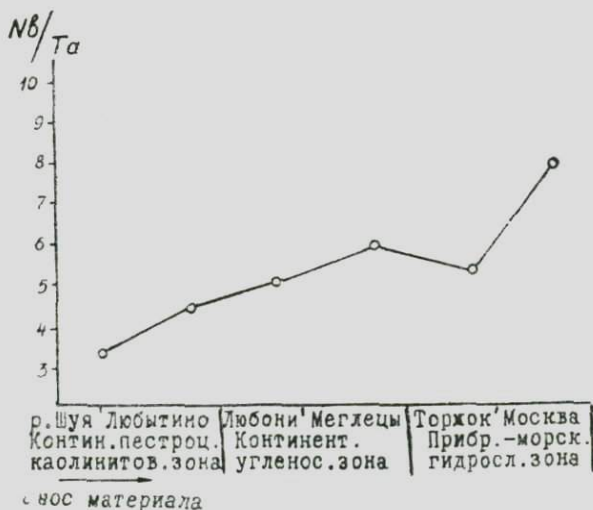


Рис. 38. Изменение отношения Nb/Ta фацциальному профилю в северо-западной части бассейна.

в южной части бассейна, где значительное участие в переносе вещества, по-видимому, принимал химический процесс.

В связи с увеличением отношения Nb/Ta в более удаленных от берега отложениях можно отметить, что в глубоководных океанических глинах и особенно в Мп-конкрециях со дна океанов отношение Nb/Ta характеризуется чрезвычайно высокими значениями (200 и более) [9, 42]. Как показали данные, полученные нами в сотрудничестве с Г. А. Бандуркиным, А. А. Мигдисовым и Ю. П. Гирным, нахождение ниобия и тантала (титана, тория) в марганцевых конкрециях вызывается, скорее всего, процессами сорбции на гидроокислах марганца, в отличие от таких элементов, как Co, Ni, Se, V и т. д., накапливающихся в результате окислительно-восстановительных процессов. Гидроокислы марганца, по данным некоторых исследователей [147, 154, 205], являются активными неспецифическими сорбентами для ряда элементов, в том числе ниобия и тантала. Поэтому можно предполагать, что высокие значения отношения Nb/Ta в марганцевых конкрециях наследуются от океанической воды, из которой идет одинаковая сорбция этих элементов, т. е. здесь, по-видимому, фиксируется продолжение процесса разделения ниобия и тантала, намечающегося еще в сравнительно мелководном морском бассейне.

На сдвиг отношения Nb/Ta в процессе гумидного осадкообразования, вероятно, влияет ряд факторов.

1. Различия в отношениях Nb/Ta в глинах могут быть обусловлены составом материнской породы, подвергающейся выветриванию.

2. В различных породообразующих и акцессорных минералах пород, подвергающихся выветриванию, отношение Nb/Ta испытывает значительные колебания. Поэтому уже в самом начале сноса продуктов, накопившихся в коре выветривания в сторону моря, происходит сдвиг отношений Nb/Ta вследствие разных значений их в силикатной части пород и в устойчивых к выветриванию минералах титана и циркония. Величина этого сдвига зависит от интенсивности химического разложения первичного материала и от полноты отделения продуктов выветривания от минералов, накапливающихся в россыпях.

В качестве примера такого сдвига можно привести анализ средней пробы из Верхоуны, где, по данным А. А. Мигдисова [198], имело место резкое накопление ильменита, рутила и анатаза, носящее остаточный характер. Отношение Nb/Ta в этой пробе составляет 16,6 (табл. 36).

3. Экспериментальные исследования Н. А. Тютиной [30] показали, что растворимость ниобия в водных растворах сильно увеличивается в присутствии фульвокислот. Это указывает на возможность образования ниобием органических комплексов в

природных условиях. Последнее, вероятно, подтверждается также присутствием ниобия во многих видах растений [41, 127, 129, 130]. Для тантала подобные сведения отсутствуют. Однако, принимая во внимание совместное нахождение ниобия и тантала в золах некоторых углей [9, 42], можно предполагать, что существуют органические комплексы тантала, аналогичные органическим комплексам ниобия.

А. К. Бабко и В. В. Лукачина [32] исследовали относительную прочность соединений ниобия и тантала с органическими кислотами (винной, шавелевой, лимонной и т. д.) и установили, что комплексы ниобия обладают большой устойчивостью. Это различие в устойчивости, по-видимому, существует и у природных комплексов ниобия и тантала. Последнее, вероятно, обуславливает их разделение в гумидных условиях, когда в процессах выветривания и переноса вещества активно участвовали природные органические кислоты.

4. Разделение той части ниобия и тантала, которая может переходить в водные растворы при выветривании силикатных породообразующих минералов (биотита, пироксенов, амфиболов и т. д.), содержащих основную массу обоих элементов, происходит также вследствие несколько различного их поведения в присутствии Ti, Zr, Th и других элементов.

Из аналитической химии известно, что в сложных многокомпонентных системах, содержащих Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Th и ряд других элементов, свойства, проявляемые каждым элементом в отдельности, в значительной степени меняются. Это смещение свойств различно для ниобия и тантала. Вышеупомянутое явление называют в химической литературе «потерей индивидуальности» или «маскировкой» одних элементов другими [4, 13, 48].

В качестве примера можно привести следующий факт [4]. Продукт совместного гидролиза соединений ниобия и тантала, в котором количественно преобладает тантал, ведет себя в различных реакциях аналогично гидроокиси тантала и, наоборот, в случае преобладания ниобия—подобно гидроокиси ниобия.

Степень и характер изменения свойств зависит главным образом от состава системы и относительных количеств составляющих ее компонентов. Особенно сильное взаимное влияние отмечается у титана и ниобия. При разделении этих элементов большинством методов титан удерживает часть ниобия и тантала в растворе и частично сам переходит в осадок земельной кислоты— $(\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5)$ . С ростом количества титана его влияние резко усиливается. Если расположить элемен-

ты по степени их влияния на ниобий и тантал, то получится следующий ряд [4]:

$$Ti > Zr > Hf > Th.$$

В этом ряду отмечается заметно большее влияние титана на ниобий, чем на тантал. Цирконий в свою очередь сильнее влияет на свойства тантала, чем ниобия [4]. В водных растворах эти особенности взаимного влияния приводят к тесной связи ниобия с титаном, а тантала с цирконием.

В. И. Герасимовский [91] установил, что в постмагматических процессах, протекающих с участием водных растворов, наблюдается преимущественное накопление ниобия относительно тантала в титановых минералах (белянкините, герасимовските). В то же время происходит преимущественное обогащение танталом минералов циркония (ловозерита, циркона).

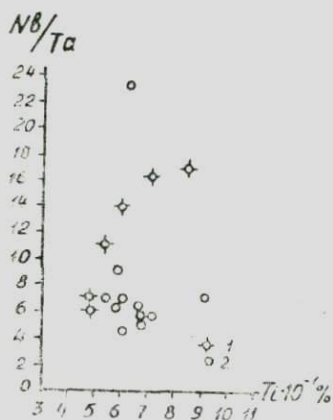


Рис. 39. Зависимость отношения Nb/Ta от количества титана в гумидных глинах: 1 — глины из южной части бассейна; 2 — глины из западной и северо-западной частей бассейна.

Эта же тенденция к накоплению ниобия с возрастанием количества титана отмечена на графике, показывающем изменение величины отношения Nb/Ta в зависимости от содержания титана в гумидных глинах (рис. 39). Как видно из графика, в глинах из южной части бассейна отношение Nb/Ta возрастает с увеличением количества титана, т. е. обогащение отложений титаном влечет за собой более быстрый рост содержания ниобия, чем тантала. В результате происходит смещение отношения Nb/Ta.

Следует отметить следующее обстоятельство. Рассмотренный выше сдвиг отношения Nb/Ta обусловлен главным образом близостью титана и ниобия, так как титан резко преобладает над всеми остальными элементами (Nb, Zr, Ta). Цирконий, по-видимому, незначительно влияет на сдвиг отношения Nb/Ta в силу того, что основные количества этого элемента связаны с цирконами, мало подверженными разложению в процессах выветривания [173, 206]. Сдвиг отношения Nb/Ta не наблюдается в случае глин из северо-западной и западной частей бассейна, в процессе образования которых роль сульфатных растворов была ничтожно мала.

## РАЗДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТИТАНА

Как было только что показано, ниобий и титан тесно связаны в процессе осадкообразования. Однако при рассмотрении отношений  $Ti/Nb$  (см. табл. 36) видны некоторые отклонения их от средней величины, т. е. несмотря на чрезвычайно близкие свойства ниобий и титан в соответствующих физико-химических условиях ведут себя не одинаково и поэтому частично разделяются. Представляется вероятным, что при таком разделении определенная роль принадлежит органическому веществу. На рис. 40 показана зависимость величины отношения  $Ti/Nb$  от содержания органического углерода в глинах гумидного генезиса, при этом можно отметить уменьшение отношения  $Ti/Nb$  с ростом количества органического вещества в глинах. Однако для более точного установления этого факта необходимо, конечно, дальнейшее накопление фактического материала.

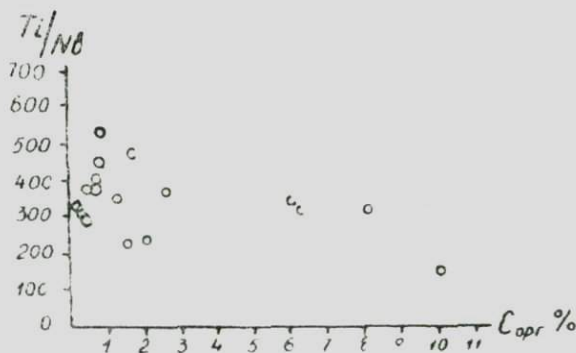


Рис. 40. Изменение отношения  $Ti/Nb$  в зависимости от количества органического углерода в гумидных глинах.

В литературе существует мнение, что органическое вещество, являясь сильным восстановителем, может переводить четырехвалентный титан в трехвалентное состояние [207]. Трехвалентный титан, как известно, имеет более основной характер и  $pH$  гидролиза его равен приблизительно 4 ( $pH$  гидролиза  $Ti^{+4}$  около 2). При наличии большого количества активного органического вещества титан может, по-видимому, переходить в более миграционноспособную форму вследствие реакции



Возникающая в результате восстановления титана большая разница (около 2 единиц) в значениях  $pH$  начала гидролиза ниобия и титана обуславливает частичное их разделение в

водных растворах.<sup>10</sup> При этом, по-видимому, не исключается другой механизм действия органического вещества на сдвиг отношения  $Ti/Nb$ —образование металлоорганических комплексов, сорбции и т. д.

### СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ НИОБИЕМ, ЦИРКОНИЕМ, ТАНТАЛОМ И ГАФНИЕМ

Гольдшмидт [118] установил, что соотношение между ниобием и цирконием в различных изверженных породах (гранитах, сиенитах, трахитах и т. д.) остается постоянным, при этом отношение  $Zr/Nb$  равно 10. Такая взаимозависимость, по мнению Гольдшмидта, обусловлена образованием комплексных ионов ниобия с гидроксидом, тесно связанных с аналогичными комплексами циркония. Мы смогли подсчитать отношение  $Zr/Nb$  в изученных нами глинах, используя среднее содержание циркония в глинах, найденное А. Б. Роновым и др. [193]. Среднее отношение оказалось равным 14,2, что довольно близко к величине, полученной Гольдшмидтом для изверженных пород.

Интересно сравнить связь между ниобием и танталом со связью циркония с гафнием в осадочном процессе. Гольдшмидт [118] предполагал, что последствие «лантанидного сжатия» максимально сказывается на гафнии как на элементе, непосредственно следующим за лантаном в периодической системе Д. И. Менделеева, и соответственно максимально приближает его по свойствам к цирконию. Тантал испытывает несколько ослабленное влияние «лантанидного сжатия», так как стоит дальше от лантана, за гафнием, что обуславливает меньшее сближение химических свойств ниобия и тантала. Основываясь на положении этих элементов в периодической системе, можно ожидать, что цирконий и гафний будут более тесно связаны в геохимических процессах и их разделение должно проходить реже, чем ниобия и тантала. Из наших данных и данных А. Б. Ронова [193] видно, что эта закономерность имеет место в процессе гумидного осадкообразования. Отношение  $Nb/Ta$  испытывает значительно более сильные колебания и отклонения от прямой пропорциональности на графике зависимости содержания тантала от ниобия (см. рис. 31), чем это наблюдается в случае циркония и гафния, соотношение между которыми остается практически постоянным.

<sup>10</sup> В аналитической химии используется свойство титана восстанавливаться до трехвалентного состояния для отделения его от ниобия [57].



## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ПО РАЗЛИЧНЫМ ФРАКЦИЯМ ГЛИН

Две пробы глин (скв. Лошаки и Абакумово) разделялись на фракции. Была проанализирована алевропесчаная фракция (0,1—0,01 мм), в которой находится основная масса минералов титана, циркон, кварц, гидроокислы железа, аллофан, сростки глинистых минералов, и пелитовая фракция (<0,001 мм), полностью сложенная глинистыми минералами—каолинитом, монтмориллонитом и гидрослюдами. Результаты анализов представлены в табл. 36.

Во фракции 0,1—0,01 мм ниобий и тантал связаны с цирконом и минералами титана. Очень интересной чертой распределения ниобия и тантала по различным фракциям является нахождение заметных количеств обоих элементов в собственно глинистой фракции (<0,001 мм), в которой, естественно, отсутствуют обломочные цирконы и минералы титана. Последнее помимо адсорбции и, может быть, нахождения в коллоидных образованиях, обусловлено изоморфным замещением ниобием и танталом части титана, изоморфная емкость которого в глинистых минералах чрезвычайно высокая. Так, по данным Я. К. Писарчик [208], в некоторых девонских глинах Русской платформы содержится до 11%  $TiO_2$ , причем обнаруженные в них титановые минералы составляют всего лишь 2% от общего веса породы. По-видимому, не исключена возможность замещения ниобием и танталом алюминия, находящегося в шестерной координации в кристаллической решетке глинистых минералов, как это происходит в мусковитах [92, 93].

При изучении формы нахождения ниобия и тантала в биотитах и мусковитах из гранитов был установлен факт преимущественного захвата ниобия в решетку этих минералов по сравнению с танталом, в связи с чем отношение Nb/Ta в них выше, чем для породы в целом [77, 90].

Из данных, приведенных в табл. 37, видно, что в глинистой фракции ниобий концентрируется относительно тантала в больших количествах (отношение Nb/Ta около 25), т. е. в глинистых минералах, также как и в слюдах, ниобий легче тантала входит в решетку, замещая титан или алюминий. Возможно, что высокие значения отношения Nb/Ta в глинистых минералах наследуются от первичных минералов, при разложении которых они образовались. Среди минералов исходных пород, подвергавшихся процессам выветривания, были, несомненно и слюды, которые, как можно ожидать на основании исследований Е. Б. Знаменского [77, 90] и М. В. Кузьменко [92], характеризовались высокими значениями отношения Nb/Ta.

Из этих данных следует, что одной из причин увеличения отношения Nb/Ta в более глубоководных глинах является преимущественный, по сравнению с грубыми обломочными материалами, вынос пелитовой фракции в глубь морского бассейна

## ВЫВОДЫ

1. Среднее содержание ниобия в гумидных глинах составляет 0,00201%, тантала—0,0024% (отношение Nb/Ta=8,4); в аридных глинах соответственно ниобия—0,00133% и тантала—0,00009% (Nb/Ta=14,8). Среднее содержание ниобия для всех изученных глин составляет 0,00183%, тантала—0,00020% (Nb/Ta=9,1).

2. На фоне общей взаимосвязи Nb с Ta, также как и с Al, Ti, Zr, Hf, наблюдается частичное разделение этих элементов.

Отмечена тенденция к увеличению отношения Nb/Ta от области сноса вещества к центру морского бассейна. На разделение ниобия и тантала в водных растворах могли влиять различные факторы, среди которых, по-видимому, решающую роль играли два: различия в поведении ниобия и тантала в присутствии Ti, Zr, Th, а также различная устойчивость комплексных соединений ниобия и тантала с природными органическими кислотами. В общем, миграционная способность ниобия выше, чем тантала.

3. Соотношение ниобия и тантала в глинах нарушается с увеличением количества органического углерода, что обусловлено, видимо, восстановлением четырехвалентного титана до трехвалентного состояния. В результате миграционная способность титана возрастает. Ниобий в этих же условиях своей валентности не меняет. Возникающая вследствие восстановления титана разница в рН начала гидролиза Nb<sup>+5</sup> и Ti<sup>+3</sup> приводит к их частичному разделению. При этом возможно смещение отношения Ti/Nb вследствие адсорбции и комплексообразования обоих элементов в присутствии органического вещества.

4. Характер поведения ниобия и тантала зависит от физико-химической обстановки осадкообразования и от степени перехода их в истинные растворы. На примере яснополянского гумидного бассейна показано, что различия в поведении ниобия и тантала и их разделение наиболее ярко проявляются при участии в процессах переноса и отложения вещества серпокислых растворов. Эти различия в значительной степени стираются с возрастанием роли терригенной формы переноса продуктов разложения изверженных и метаморфических пород.

5. Геохимическая связь ниобия и тантала в осадочных процессах менее тесная, чем циркония и гафния, что находит, согласно Гольдшмиду, свое объяснение в более сильном влиянии «лантанидного сжатия» на гафний, чем на тантал.

6. Изучение распределения ниобия и тантала по различным фракциям глины показывает, что одна часть элементов связана с цирконием и минералами титана в алевропесчаной фракции (0,1 - 0,01 мм), другая, примерно такая же часть, находится в собственно глинистой фракции (< 0,001 мм), сложенной гидрослюдами, каолинитом и монтмориллонитом. Можно предположить, что ниобий и тантал входят в кристаллическую решетку глинистых минералов, изоморфно заменяя титан или алюминий, как это имеет место в слюдах (биотите, мусковите).

Тантал несколько больше концентрируется в алевропесчаной фракции (по-видимому, в цирконах), а ниобий — в глинистой.

---

## ГЛАВА VI

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В БОКСИТАХ

В настоящей главе представлены данные о характере распределения ниобия и тантала в наиболее распространенных типах бокситов. Так как было проведено колориметрических определений содержания ниобия в бокситах гораздо больше, чем тантала, целесообразно обсудить распределение указанных элементов в бокситах отдельно. Это оправдывается также наличием, хотя и немногочисленных, литературных сведений о нахождении ниобия в бокситах, которые почти полностью отсутствуют в случае тантала. Такое положение, естественно, затрудняет совместное обсуждение геохимического распределения этих элементов в бокситах.

В заключение этой главы будут приведены результаты экспериментов по выявлению форм нахождения ниобия и тантала в бокситах различного возраста и минералогического состава.

#### НИОБИИ В БОКСИТАХ

В литературе неоднократно отмечалось накопление ниобия в гидролизатных образованиях. Наиболее высокие содержания ниобия характерны для бокситов и латеритов. Подобное накопление ниобия в гидролизатах совместно с алюминием, титаном, цирконием и другими элементами обусловлено неустойчивостью его соединений в водных растворах в связи с их гидролизом [118, 125, 209, 210].

Детальные исследования поведения ниобия в процессе образования бокситов по нефелиновым сиенитам были впервые проведены на Арканзасском месторождении М. Гордоном, К. Мюратой [121] и М. Флейшером с сотр. [72]. По бокситовым месторождениям, связанным с другими типами пород, сведений недостаточно.

Наша задача—осветить вопрос о распределении ниобия в

различных литологических разновидностях бокситов из месторождений разного возраста и генетического типа. Вначале более детально будут рассмотрены особенности распределения ниобия в бокситах морского и континентального типов, будет дана общая сводка по содержанию ниобия в бокситах.

### Месторождения бокситов морского типа

На территории СССР типичными представителями морского типа бокситов являются девонские месторождения Урала. В рудных телах этих месторождений почти всегда можно выделить три горизонта [211].

1. Верхняя часть пласта представлена пестроцветными и серыми слоистыми бокситами, часто с пиритом.

2. Нижняя, основная часть пласта, сложена красными неслоистыми бокситами. Среди них выделяются диаспоровые и бемитовые разности.

3. Подрудная брекчия—обломки известняка, сцементированные бокситами. Этот горизонт переходит в светло-серые известняки.

Результаты анализа образцов, взятых по этому разрезу, представлены в табл. 37. Как видно из таблицы, содержания ниобия в бокситах первых двух горизонтов остаются практически постоянными. В третьем, переходном, горизонте («конгломератовом боксите») содержание ниобия зависит от количества бокситового материала в брекчии. В случае выщелачивания поверхностными водами известняка из брекчии остаются перегородки, сложенные бокситом («корковый боксит»). Количество ниобия в таком боксите достигает 0,003%.

Постоянство содержаний ниобия сохраняется не только по разрезу одного месторождения, но выдерживается также и во всех разновидностях бокситов с других месторождений Северного Урала. Последнее подтверждается аналитическими данными по трем месторождениям, приведенным и в табл. 38.

П. К. Винокуров и Е. С. Гуткин [212] считают, что наиболее вероятным источником бокситов Северного Урала является кора выветривания порфириров, содержащих значительное количество титаномагнетита и магнетита. Как показали исследования Ранкамы [42] и Флейшера с сотр. [72], содержание ниобия в титановых минералах зависит от типа породы, в которой они встречаются. Максимальные концентрации (от 0,0п до 1%) характерны для минералов титана из щелочных пород и гранитных пегматитов и незначительные (0,00п % и менее)—из пород основного ряда.

Нами были проанализированы на содержание ниобия и тантала титаномагнетиты и магнетиты (магнитная фракция),

выделенные из свежего и выветрелого порфирита, а также из двух разновидностей уральских бокситов.

Полученные результаты (табл. 39) показывают, что содержания ниобия (и тантала) в магнитных фракциях довольно близки и не превышают 0,002%. Это подтверждает точку зрения П. К. Винокурова и Е. С. Гуткина об источнике материнского материала девонских бокситов Северного Урала.

Для североуральских бокситов И. А. Любимов [213], на основании статистической обработки около 6500 анализов, отметил чрезвычайно равномерное распределение титана. Таким образом, учитывая подобное распределение ниобия в указанных бокситах, можно отметить тесную взаимосвязь обоих элементов. Эта связь частично нарушается только в тех бокситах, в которых присутствует значительное количество титаномагнетита, вследствие чего резко возрастает общее содержание титана, в то время как содержание ниобия увеличивается незначительно (иногда до 0,004%).

Близкие количественные соотношения ниобия и титана в различных разновидностях боксита указывают на совместную миграцию обоих элементов в процессе бокситообразования. Насколько тесна их связь можно показать на примере разреза бокситовой толщи южного крыла Подмосковского бассейна (табл. 40).

Как было показано в главе по геохимии ниобия и тантала в глинах, образование гиббсит-аллофановых пород Подмосковского бассейна шло, по всей вероятности, при активном участии сернокислых растворов. Таким образом, видно (табл. 40), что, по-видимому, в том случае, когда происходит разделение алюминия и титана в сернокислых растворах, ниобий мигрирует совместно с титаном.

### **Месторождения бокситов континентального типа**

Рассмотрим разрезы двух месторождений—Высокопольского (Южная Украина) и Тихвинского.

Высокопольское месторождение бокситов тесно связано с корой выветривания амфиболитов, разнообразных сланцев (хлорито-роговообманковых, слюдяных, актинолитовых) и ультраосновных пород. Наибольшим распространением в пределах месторождения пользуются амфиболиты, в коре выветривания которых, как уже отмечалось, выделяются четыре зоны (снизу вверх): зона разрушенных первичных пород; монтмориллонито-бейделлитовая зона; гидрогетито-каолиновая зона и гидрогетито-гиббситовая [177].

В табл. 41 приведены результаты анализов на ниобий в образцах, взятых из каждой зоны. Данные по титану и алю-

минию представляют собой средние значения для каждой зоны из анализов, приводимых в работе Ю. Б. Басса [177].

В процессе выветривания амфиболита идет постепенное увеличение содержания ниобия параллельно с ростом количества алюминия и титана. Максимальное количество ниобия в разрезе приходится на боксит, причем происходит шестикратное обогащение по сравнению с материнской породой. Сильно железистые разности боксита, а также кавернозный железняк, образующий корку в верхней части коры выветривания, содержат более низкие, чем боксит, количества ниобия.

В бокситовом пласте часто встречаются гиббситовые стяжения неправильной формы, имеющие, по-видимому, диагенетическое происхождение. Содержание ниобия в них не превышает 0,0005%.

Аналогичная картина распределения ниобия отмечается в коре выветривания девонских глин и в бокситах Тихвинского месторождения (снизу вверх):

Обр. 205/53 Глина из коры выветривания	— 0,0014%
Обр. 214/53 Аллит черный	— 0,0021%
Обр. 216/53 Аллит светлый	— 0,0034%
Обр. 219/53 Боксит	— 0,0041%

Таким образом, для распределения ниобия в разрезе этого типа бокситовых месторождений характерно постепенное увеличение его содержания с ростом количества алюминия и титана.

### **Новые данные по распределению ниобия в бокситах СССР и некоторых зарубежных стран**

Данных о количественном содержании ниобия в бокситах в литературе немного. Большинство из них получены спектральными методами анализа.

Ранкама [42, 119, 209] обнаружил 0,006% ниобия в боксите месторождения Гаут (Венгрия) и 0,07% в каолините из Нигерии. Высокие концентрации ниобия характерны для бокситов, связанных с корой выветривания нефелиновых сиенитов. Гордон и Мюрата [121] исследовали 14 образцов бокситов и нефелиновых сиенитов Арканзасского месторождения. Количество ниобия в бокситах колеблется от 0,0014 до 0,07%, среднее—0,034%. Впоследствии Флейшер с сотр. [72] изучили еще 32 образца с того же месторождения и получили аналогичные результаты (среднее—0,031% ниобия). Кроме того, они провели анализы бокситов, развивающихся на базальтах, гнейсах и известняках. Содержание ниобия в них не достигало даже 0,007%.

Согласно данным Бардошши, в бокситах Венгрии содержание ниобия колеблется от 0,007 до 0,021% [125]. Чжао И-Ян [123] обнаружил, что в бокситах ряда районов Китая количество ниобия превышает 0,07%.

Первые определения ниобия в бокситах некоторых месторождений СССР выполнены К. Ф. Терентьевой. Она обнаружила до 0,007% ниобия в аллитах, связанных с алевролитами [122]. В табл. 42 приведены результаты наших анализов бокситов различных месторождений СССР и зарубежных стран.

В наиболее распространенных на территории Советского Союза бокситах, связанных с корой выветривания ультраосновных и основных интрузивных пород, а также их излившихся разностей, содержание ниобия колеблется в пределах 0,0007—0,0055% (среднее равно 0,0028%). Более высокие содержания, превышающие иногда 0,007%, характерны для бокситов, развивающихся по глинистым сланцам и аргиллитам. Последнее может быть обусловлено следующими причинами: 1) сами аргиллиты являются продуктами выветривания кристаллических пород типа нефелиновых сиенитов, содержащих повышенные количества ниобия; однако в пределах изученного месторождения такие породы неизвестны; 2) накопление ниобия в глинистых образованиях как в остаточных продуктах процесса выветривания. При последующей латеритизации этих глин и образуются бокситы с повышенным содержанием ниобия.

Результаты анализов также показывают, что четкой зависимости содержания ниобия в бокситах от возраста и типа месторождений не наблюдается, хотя и имеется некоторая тенденция к увеличению его количества в молодых по возрасту бокситах (Венгрия, Франция, Казахстан (Амангельды)). Поэтому при необходимости выявления новых источников для получения ниобия такие месторождения, по-видимому, должны изучаться в первую очередь.

#### **ТАНТАЛ В БОКСИТАХ И ЕГО ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ С НИОБИЕМ И ТИТАНОМ**

Вопрос о нахождении тантала в бокситах в геохимической литературе еще не затрагивался, если не считать двух определений, проведенных Ранкамой [9]. Согласно его данным, в боксите из Венгрии (Гант) содержится 0,0004% тантала, а из США (Арканзас)—0,0006%.

Чрезвычайная химическая близость тантала к ниобию позволяет предполагать, что характер распределения этих элементов в бокситах во многом должен быть близким.



Результаты анализов на содержание тантала, ниобия и титана приведены в табл. 43. Данные по ниобию в этой таблице представляют собой среднее из определений, проведенных двумя методами—колориметрическим роданидным и спектральным.

Рассмотрение представленных данных показывает, что содержание тантала в бокситах, образующихся по различным изверженным, метаморфическим и осадочным породам, колеблется от  $0,2 \cdot 10^{-4}$  до  $27,8 \cdot 10^{-4}\%$ , без учета содержаний ниже предела чувствительности метода. Максимальное количество тантала наблюдается в боксите, материнскими породами для которого служили глинистые сланцы и аргиллиты (Амангельдинское месторождение). Интересно, что в этом же боксите отмечено и максимальное содержание ниобия.

Учитывая не очень большие колебания содержаний тантала (за очень редким исключением), можно было подсчитать среднее содержание этого элемента в бокситах, оно оказалось равным  $4,5 \cdot 10^{-4}\%$  (максимально возможные содержания не учитывались). Эта величина превышает кларк тантала в земной коре ( $2,5 \cdot 10^{-4}\%$  по А. П. Виноградову [110]) и значительно больше среднего содержания в ультраосновных и основных породах, являющихся, вероятно, наиболее широко распространенными материнскими породами бокситов.

Сравнение распределения ниобия и тантала в бокситах показывает, что эти элементы тесно связаны друг с другом (табл. 43 и рис. 41), хотя и имеются случаи резкого колебания отношения Nb/Ta. Вполне вероятно, что эти колебания частично вызваны различиями в составе материнских пород бокситов, а также колебаниями в содержании титановых минералов и циркона, в которых находится различное количество ниобия и тантала. Однако общая взаимосвязь ниобия и тантала (рис. 41) наводит на мысль, что закономерности распределения тантала в бокситах различного возраста и генетического типа будут в основном такими же, какие были отмечены в случае ниобия.

Тантал и ниобий взаимосвязаны с титаном (рис. 42), содержание которого, в свою очередь, прямо пропорционально количеству алюминия в бокситах [178, 179]. Исключением являются те случаи, когда в бокситах присутствует значительная примесь терригенных минералов титана. Интересно, что связь ниобия и тантала с титаном при этом также нарушается, так как резкому увеличению содержания титана в бокситах не соответствует столь же резкое увеличение количества ниобия и тантала.

Как отмечалось раньше, в гиббсит-аллофановых породах южного крыла Подмосковского бассейна происходит нарушение

ние связи ниобия и титана с алюминием. Это характерно и для тантала, так как содержание его в данных породах составляет  $0,2 \cdot 10^{-4}\%$  (спектральный анализ показал также присутствие  $0,3 \cdot 10^{-4}\%$  ниобия, но эти цифры следует считать

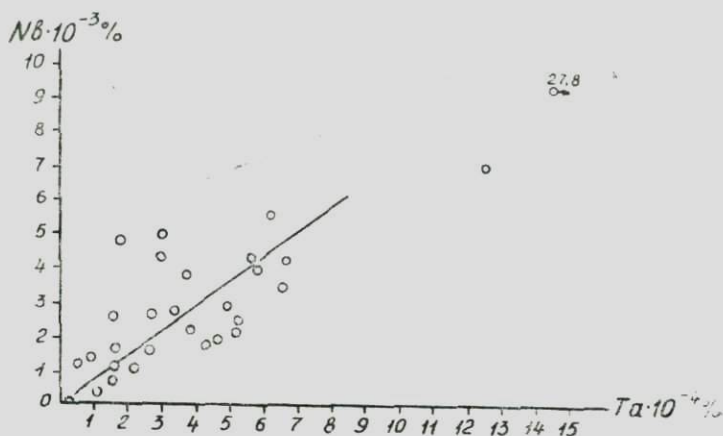


Рис. 41. Соотношение ниобия и тантала в бокситах.

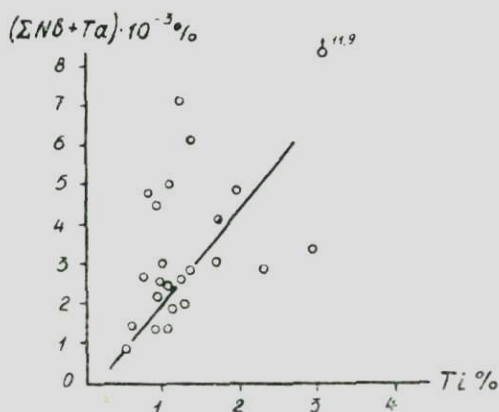


Рис. 42. Соотношение  $\Sigma$  Nb+Ta и титана в бокситах.

приближенными, так как определение велось на пределе чувствительности). Данные показывают, что при разделении алюминия и титана, которое, по-видимому, происходит в ус-

ловиях сернокислотного выветривания, тантал, также как и **ниобий**, следует за титаном.

Таким образом, можно считать основной чертой распределения тантала и ниобия в бокситах их тесную связь между собой, а также с титаном и алюминием. Однако, как показано, на фоне общей связи отмечаются и случаи их разделения.

## ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В БОКСИТАХ

### Некоторые замечания

Гордон и Мюрата [121] нашли, что в арканзасских бокситах, развивающихся по нефелиновым сенинтам, основное количество ниобия находится в химически устойчивых минералах титана. Гримальди [126] считает, что такое распределение ниобия характерно только для бокситов, имеющих в качестве материнских пород нефелиновые сенинты, так как в изученных им двух образцах латеритов ниобий был связан с минералами легкой фракции.

Для исследования формы нахождения ниобия и тантала в наиболее распространенных типах бокситов нами были поставлены эксперименты по выщелачиванию соляной кислотой и разделению нерастворимых остатков на фракции различного удельного веса. Как известно, бокситы являются полиминеральными образованиями, в которых составляющие их компоненты часто имеют тонкодисперсное состояние и обычно пропитаны гидроокислами железа. Поэтому фазовый анализ бокситов, особенно в случае изучения таких редких элементов, как ниобий и тантал, когда для выполнения определений требуются большие навески, носит в значительной мере приближенный характер, так как выделение больших количеств более или менее чистых мономинеральных фракций не представляется возможным. Обычно наблюдается частичное смешение фракций.

Для удаления гидроокислов железа применялась обработка 10%-ной соляной кислотой при нагревании. При этом, как указывает Е. В. Рожкова [214], минералы водного глинозема переходят в растворы в различной степени. Наиболее полно происходит растворение гиббсита, в меньшей степени бемита и сравнительно немного диаспора.

Нами исследовались гиббситовый (Высокопольское месторождение), бемит-гиббситовый (Тихвинское и Северо-Онежское месторождения) и диаспоровый (СУБР) бокситы.

Общий ход обработки бокситов сводится к следующему. Навеска тонкоизмельченной породы обрабатывалась при на-

гревании 10%-ной соляной кислотой. Нерастворимый осадок отфильтровывался и из него выделялась тяжелая фракция при центрифугировании в жидкости Туле (уд. вес 3,17—3,19). При этом тяжелой фракцией пришлось пренебречь, так как в нее попадало некоторое количество легкой фракции из-за того, что в пробирке для разделения не удавалось достигнуть четкой границы между фракциями. В связи с этим все внимание было обращено на максимально возможное очищение легкой фракции от тяжелой.

Кроме фракций анализу подвергалась солянокислая вытяжка. Полученные результаты в случае ниобия и тантала сверялись с данными, полученными расчетным путем на основании содержания этих элементов в исходной пробе и в остатке после выщелачивания. В большинстве случаев эти данные были близки, поэтому здесь приводятся расчетные содержания.

Кроме вышеописанной обработки, две пробы гиббситовых бокситов (Акмолинские месторождения) подвергались разделению на магнитную и немагнитную фракции, а из последних выделялась легкая и тяжелая фракции при центрифугировании в бромформе (уд. вес 2,8—2,9).<sup>11</sup>

### Гиббситовые бокситы

Изученный боксит сложен гиббситом, представленным в основном дисперсной разностью и в меньшей степени кристаллической; бемитом (не более 15—20% по отношению к гиббситу); глинистыми минералами (каолинит, галлуазит, монтмориллонит и т. д.), составляющими около 10% породы; гидрооксидами и оксидами железа (гидрогематит, гидрогетит и т. д.). В виде примесей постоянно присутствуют кварц, магнетит, ильменит, лейкоксен, рутил, циркон, серицит и т. д.

Согласно Е. В. Рожковой [214], при обработке гиббсита 10%-ной соляной кислотой гиббсит почти полностью переходит в раствор. Как видно из наших данных (табл. 44), алюминий и титан в равной степени перешли в раствор при обработке кислотой указанной концентрации. В нерастворимом остатке наблюдается значительное количество глинозема (43—57%), что никак не может быть объяснено только за счет глинистых минералов. По-видимому, часть кристаллического гиббсита не растворилась и осталась вместе с бемитом и глинистыми минералами, которые стали играть роль основного компонента.

<sup>11</sup> Фракции и силикатные анализы по акмолинским бокситам представлены в наше распоряжение В. А. Теяковым, которому автор приносит свою благодарность.

В солянокислую вытяжку перешли практически все окислы и гидроокислы железа (гидрогематит, гидрогетит и т. д.). То количество железа, которое имеется в нерастворимом остатке, объясняется связью его с ильменитом, магнетитом, а также изоморфным вхождением его в гиббсит и бемит. Последнее подтверждается нахождением некоторого количества железа в легкой фракции, освобожденной от данных минералов.

Как видно из табл. 41, легкая фракция, состоящая в основном из глинистых минералов, бемита и гиббсита, содержит в общем столько же ниобия (по-видимому, и тантала), сколько и остальные фракции. Таким образом, удаление основного количества титановых минералов и циркона из остатка после выщелачивания существенно не меняет содержания ниобия (и тантала). Интересно, что в кислотную вытяжку ниобий и в меньшей степени тантал переходят более легко, чем титан.

Из-за растворения соляной кислотой гиббсита трудно судить о нахождении ниобия и тантала в этом минерале. Поэтому было важно проанализировать различные фракции боксита, не подвергнувшегося воздействию кислоты. Очень удобным объектом, с точки зрения сравнительной простоты минералогического состава, являются гиббситовые бокситы из Акмолинских месторождений Казахстана. Из этих бокситов выделялась магнитная и немагнитная части, которые разделялись на легкую и тяжелую фракции при центрифугировании в бромформе. Результаты анализов представлены в табл. 45.

Из данных по акмолинским бокситам можно сделать несколько важных выводов.

1. Преобладающая часть ниобия и тантала в гиббситовом боксите связана с легкой немагнитной фракцией, которая количественно преобладает над всеми остальными фракциями. Эта фракция сложена в основном гиббситом и каолинитом, поэтому именно данные минералы являются минералами-носителями ниобия и тантала в этом типе бокситов.

Ниобий несколько больше концентрируется в гиббсите и каолините, чем тантал и титан, что видно из смещения отношения Nb/Ta и Ti/Nb в данной фракции по сравнению с другими фракциями. Важно отметить, что в пелитовой фракции глин, сложенной каолинитом и монтмориллонитом, ранее нами отмечалось повышенное отношение Nb/Ta по сравнению со значением Nb/Ta в алевропесчаной фракции.

2. Некоторое количество ниобия и тантала в гиббситовых бокситах связано с магнетитом и маггемитом. Можно предполагать, что последнее обусловлено нахождением в этих минералах титана, который изоморфно замещается ниобием и танталом. Отношение Nb/Ta в данной фракции заметно ниже, чем в гиббсите и каолините.

3. В бобовинах и обломках, отличающихся от цемента бокситов высоким содержанием маггемита и корунда, содержание ниобия и тантала такое же, как и в боксите в целом.

Таким образом, можно еще раз подчеркнуть, что при обработке гиббситового боксита 10%-ной соляной кислотой значительная часть ниобия и тантала переходит в раствор вместе с титаном, алюминием и железом, что обуславливается растворением в кислоте гиббсита, окислов и гидроокислов железа и частично бемита. Как показано на примере акмолинских бокситов, в гиббсите и каолините находится основное количество ниобия и тантала боксита.

### Бемит-гиббситовые бокситы

Этот тип бокситов изучался на примере Губского месторождения и Беловодской залежи Северо-Онежского месторождения.

Основными минералами боксита Губского месторождения являются бемит, гиббсит, каолинит, безводные и водные окислы железа, кальцит. В качестве второстепенных минералов встречаются кварц, полевые шпаты, слюда, диоксид, циркон, рутил, анатаз.

Согласно С. Г. Вишнякову, Б. П. Левандо и др. [191], бемит в этом боксите представлен двумя разновидностями—бемитовым коагелем, пропитанным гидроокислами железа, и кристаллической разновидностью этого минерала (подчиненное количество). Гиббсит в боксите находится в виде трех форм—скрыто-кристаллической массы (наиболее распространенной), тонкозернистого раскристаллизованного гиббсита и кристаллических зерен размером до 0,3 мм. Результаты анализов представлены в табл. 46.

Полученные результаты показывают, что при обработке боксита 10%-ным раствором соляной кислоты в раствор переходит некоторое количество алюминия, по-видимому, вследствие растворения главным образом гиббсита и в меньшей степени бемита. Основное количество железа переходит в раствор. Нахождение железа в легкой фракции может быть обусловлено, как уже отмечалось, изоморфным вхождением его в бемит.

При рассмотрении данных по ниобию, танталу и титану выявляются следующие черты их распределения.

1. Значительная часть указанных элементов переходит в солянокислую вытяжку совместно с железом и алюминием. Титан несколько меньше переходит в раствор, чем ниобий и тантал. Можно полагать, что ниобий, тантал и титан, перешедшие в раствор, были связаны с гидроокислами железа,

гиббситом и тонкодисперсным бемитом. Относительно природы этой связи (изоморфизм, соосаждение, адсорбция и т. д.) судить на основании полученных данных не представляется возможным.

2. Основное количество ниобия и тантала, содержащееся в боксите, находится в нерастворимом остатке. При удалении из него минералов тяжелой фракции содержание ниобия и тантала практически не изменяется. Это и понятно, если учесть, что тяжелая фракция составляет не более 3—4% веса нерастворимого остатка.

Из вышесказанного следует, что легкая фракция нерастворимого остатка, также как и в случае гиббситового боксита, является основным носителем ниобия, тантала и титана. При этом смещение отношения Nb/Ta, которое отмечалось в легкой фракции акмолнского боксита, не происходит.

Для того чтобы выяснить, связаны ли ниобий, тантал и титан, переходящие в раствор при обработке боксита соляной кислотой, с гидроокислами железа или с растворимым глиноземом, обработке подвергалась также маложелезистая разновидность боксита из Беловодской залежи Северо-Онежского месторождения. Минеральный состав этого боксита очень близок к вышеописанному, но отличается тем, что в нем присутствует очень мало гидроокислов и окислов железа.

Полученные результаты показывают (табл. 47), что примерно такое же количество ниобия и тантала, как и в случае сильножелезистого боксита, перешло в раствор (с учетом разных содержаний этих элементов в исходных бокситах). Таким образом, данные указывают на преимущественную связь ниобия и тантала, перешедших в раствор, с растворимыми формами глинозема, а не с окислами и гидроокислами железа.

### Диаспоровый боксит

Исследовался девонский боксит Черемуховского месторождения (СУБР). Этот боксит в основном сложен диаспоровом с примесью бемита, гематита, гидрогематита и каолинита. Встречаются в небольших количествах хлориты, рутил, анатаз, сфен, ильменит, титаномагнетит и магнетит.

При обработке соляной кислотой происходит почти полное обесцвечивание боксита в результате перехода гидроокислов и окислов железа в раствор. Вместе с железом переходит в растворимое состояние и незначительное количество глинозема вследствие некоторого разрушения бемита и диаспора. Последний, по сведениям Е. В. Рожковой [214], Е. С. Гуткина и И. Л. Скрипка [215], в данных условиях обладают незначительной растворимостью. Однако следует учиты-

вать, что часть диаспора теряется при выделении тяжелой фракции из нерастворимого остатка.

При рассмотрении данных по ниобию и танталу выявляются следующие черты их распределения в диаспоровом боксите (табл. 48).

1. В солянокислую вытяжку уходит значительное количество ниобия, тантала и сравнительно немного титана. Абсолютное количество кислоторастворимой формы ниобия, тантала и титана меньше, чем то количество, которое остается в нерастворимом остатке и в легкой фракции.

2. Удаление тяжелой фракции из нерастворимого остатка незначительно изменяет содержание ниобия и тантала. Как было показано раньше (см. табл. 39), в титаномагнетитах, часто играющих роль основной терригенной примеси в девонских бокситах Урала, содержание ниобия и тантала невысокое. С учетом того что тяжелая фракция составляет незначительную долю в боксите, можно считать, что основное количество ниобия и тантала в них связано с легкой фракцией, сложенной главным образом диаспором, бемитом и каолинитом.

Подводя итог всему изложенному в этом разделе материалу, можно наметить особенности распределения ниобия и тантала в различных по минералогическому составу бокситах и отметить те формы, в которых могут находиться рассматриваемые элементы.

1. Основное количество ниобия и тантала бокситов связано с минералами глинозема (гиббсит, бемит, диаспор). Эта связь, возможно, обуславливается соосаждением этих элементов с гидроокислами алюминия, часть которых перешла в малорастворимые в соляной кислоте кристаллические минералы. Возможно, что связь ниобия и тантала с минералами глинозема вызвана явлениями изоморфизма, появлению которых способствовало образование титаном и алюминием соединений типа ксантитана, о котором писал В. И. Вернадский [216].

2. Кислоторастворимая форма ниобия и тантала представляет собой, по-видимому, то количество этих элементов, которое соосаждается с гидроокисью алюминия и железа, впоследствии не перешедших в кислотоустойчивую форму. Сюда же, вероятно, входят и адсорбированные ионы обоих элементов.

3. Некоторое количество ниобия и тантала бокситов изоморфно входит в глинистые минералы—каолинит, монтмориллонит. Присутствие в бокситах таких минералов, как лептохлориты, гидрослюды и т. д., наводит на мысль о связи некоторой части ниобия и тантала с этими минералами.



4. Наблюдается также нахождение ниобия и тантала в терригенных минералах—титаномагнетите, ильмените, рутиле, цирконе и т. д. Так как содержание ниобия и тантала в перечисленных минералах зависит от типа материнской породы, в которой они встречаются, количество этих элементов, приходящихся на долю терригенных минералов, зависит от типа материнской породы бокситов и от количества терригенной примеси.

Таким образом, соотношение между отдельными формами нахождения ниобия и тантала должно меняться в зависимости от типа материнской породы бокситов. Как уже упоминалось, в арканзасских бокситах, развивающихся по нефелиновым спенитам, ниобий связан преимущественно с устойчивыми к выветриванию минералами титана, цирконом и т. д., так как и в исходной породе ниобий входит в основном в эти же минералы.

К сожалению, мы не имели возможности исследовать формы нахождения ниобия и тантала в материнских породах тех бокситов, формы нахождения элементов в которых обсуждались в этом разделе. Поэтому можно только подчеркнуть как главную особенность то, что в бокситах, развивающихся по ультраосновным (Высокопольское месторождение), основным (Северо-Онежское и Североуральское месторождения), ниобий и тантал преимущественно связаны с минералами глинозема—гиббситом, бемитом, диаспором, а также с минералами группы каолинита, монтмориллонита и т. д. Меньшая часть этих элементов входит в терригенные минералы титана и циркон.

4. Нахождение основного количества ниобия и тантала в минералах глинозема, также как ранее отмеченная связь этих элементов с алюминием, титаном, цирконием, гафнием и т. д. в глинах и бокситах, позволяет относить изученные элементы к группе типичных гидролизатов. Таким образом, из двух наиболее характерных свойств ниобия и тантала—склонность к комплексообразованию и гидролизу—последнее свойство в гипергенных условиях является определяющим в поведении этих элементов.

#### **НАХОЖДЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТАХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТОВ**

Согласно Флейшеру с сотр. [72], при промышленной переработке арканзасских бокситов ниобий накапливается в продукте, нерастворимом в NaOH (красный и бурый шлам). Эти продукты содержат такое количество ниобия, что представляют практический интерес.

Мы проанализировали два продукта переработки бокситов по способу Байера на одном из отечественных заводов. Результаты представлены в табл. 49. Как следует из представленных данных, ниобий и тантал (в несколько меньшей степени) накапливаются в отвальном (красном) шламе, причем концентрация этих элементов по сравнению с исходным бокситом возрастает примерно в три раза. Можно ожидать, что в случае переработки бокситов, в которых исходное содержание ниобия (и, по-видимому, тантала) высокое (например, бокситы Амангельдинского месторождения и некоторых других, отмеченных в настоящей работе), отвальный (красный) шлам будет представлять определенный практический интерес. Безусловно, что вышесказанное следует рассматривать лишь как предположение, которое следует иметь в виду при поисках новых источников ниобия и тантала.

### ВЫВОДЫ

Все проанализированные бокситы из различных месторождений СССР и некоторых зарубежных стран показали количества ниобия и тантала, превышающие их среднее содержание в ультраосновных и основных породах, а также в земной коре вообще. Обычные содержания ниобия колеблются в пределах 0,0007—0,006%, тантала—0,00005—0,0006%.

Полученные результаты анализов бокситов различного генезиса и возраста показывают, что содержание ниобия (и тантала) в них прежде всего зависит от типа материнской породы. Среди всех известных месторождений мира наиболее высокими содержаниями ниобия отличаются бокситы, развивающиеся по нефелиновым снгнитам [121]. Из исследованных нами месторождений бокситов максимальные концентрации ниобия и тантала отмечены на месторождении, материнскими породами которого служили глинистые сланцы и аргиллиты.

Распределение ниобия в различных литологических разностях девонских бокситов Северного Урала характеризуется чрезвычайной равномерностью.

На примере Высокопольского (Южная Украина) и Тихвинского месторождений показано, что при образовании латеритных бокситов и бокситов, тесно связанных с корой выветривания, содержание алюминия, титана, ниобия и тантала постепенно возрастает от исходной породы и достигает максимума в собственно бокситовых образованиях. Эта связь ниобия, тантала, титана и алюминия, как показано, характерна практически для всех изученных бокситов. Исключением являются гиббсит-аллофановые породы южного крыла Подмосквенного бассейна, при образовании которых наблюдается отделение титана, ниобия и тантала от алюминия.

Эксперименты, поставленные с целью выявления форм нахождения ниобия и тантала, показали, что основное количество этих элементов в изученных бокситах связано с минералами глинозема (гиббситом, бемитом и диаспором) и глинистыми минералами.

Меньшее, чем в предыдущем случае, количество ниобия и тантала переходит в солянокислую вытяжку и еще меньшее находится в тяжелой фракции, сложенной такими минералами, как титаномагнетит, магнетит, рутил, циркон и т. д.

Показано, что количественное соотношение различных форм нахождения ниобия и тантала в бокситах зависит от типа их материнской породы.

Получены данные, показывающие, что в случае переработки бокситов, материнские породы которых отличны от нефелиновых сиенитов, ниобий и тантал накапливаются в отвальном (красном) шламе.

## К ГЕОХИМИИ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В АРИДНОМ БАССЕЙНЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЖНЕМЕЛОВОГО БАССЕЙНА ТАДЖИКСКОЙ ДЕПРЕССИИ

\* В настоящей главе приводятся результаты изучения основных типов нижнемеловых и некоторых сеноманских глинистых пород Таджикской депрессии.

Таджикская депрессия занимает территорию, расположенную между Тянь-Шанем (на севере) и Памиром (на востоке). Главные горные хребты этих систем (Дарвазский и Гиссарский) сближены на северо-востоке, и депрессия располагается между ними узкой полосой, расширяясь к юго-западу. На юге она выходит за пределы СССР и переходит в Южно-Афганскую депрессию.

В геологическом отношении внутренняя часть депрессии и ее горное обрамление существенно различаются—сама депрессия выполнена мезо-кайнозойскими отложениями, в то время как окружающие ее хребты слагаются преимущественно палеозойскими изверженными и метаморфическими породами.

Зарождение Таджикской депрессии началось в результате варисийского тектогенеза [217, 218]. В начале мезозоя она представляла собой крупную впадину, ограниченную с севера антиклинальными структурами Зеравшано-Гиссаро-Алайской системы и с востока—хребтами Памиро-Дарваза. На западе депрессия простиралась за современные границы, очевидно, переходя в Средиземноморскую геосинклинальную зону. В течение всего мезозоя границы бассейна седиментации, включая и области питания, оставались практически постоянными.

В начале нижнемеловой эпохи на территории депрессии преобладали континентальные аридные условия, приведшие к накоплению мощной толщи красноцветных осадков. К кон-

ду нижнего мела с юго-запада начинается трансгрессия моря на восток, максимумом трансгрессии характеризуется верхне-меловая эпоха.

Наиболее широко принято трехчленное деление нижнемеловых отложений этой территории: валанжин-готерив, баррем-апт и альб [219, 220]. Нижнемеловые глинистые породы содержат значительную примесь обломочных минералов (до 45%), среди которых встречаются кварц, гранат, полевые шпаты, слюды, хлориты, гематит, ильменит, циркон, турмалин и некоторые другие.

В пелитовой фракции преобладают гидрослюда и хлорит, в сероцветных морских глинах, развитых в основном в южных и западных частях территории, появляются каолинит и монтмориллонит. Отложения нижнего мела представляют собой сложное сочетание пород континентального, лагунного и морского происхождения.

Максимальным распространением морские осадки характеризуются в альбе вследствие трансгрессии в это время морского бассейна в северном и восточном направлениях. В это же время, по-видимому, произошла гумидизация климата.

Область сноса материала в бассейн седиментации оставалась в течение нижнего мела постоянной. Для западной части бассейна источником сноса служили преимущественно гранитоиды и эффузивы среднего и верхнего палеозоя Гиссарского хребта. На северо-восточном участке накапливались продукты разрушения осадочно-метаморфических и эффузивных пермо-триасовых пород Северного Памира и Алая. В центральную часть бассейна поступал разнородный материал: основная его часть — с Северного Памира и Алая и меньшая — с Гиссарского хребта. Юго-восточная часть бассейна характеризуется накоплением продуктов разрушения комплекса осадочных, метаморфических и изверженных пород южной части юго-западного Дарваза [221].

Опробование глинистых пород для исследования проводилось по методике [131]. Места отбора проб показаны на рис. 43. Установленные средние пробы глин составлялись для каждой отдельной свиты. Этот метод оказался чрезвычайно удобным для такого объекта, как нижнемеловые отложения, так как они имеют высокую однородность состава в пределах каждой свиты.

#### **СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ И ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В АРИДНЫХ ГЛИНАХ**

Результаты анализов представлены в табл. 50. Среднее содержание ниобия в исследованных глинах составляет

0,00024%, тантала—0,000173%, отношение  $Nb/Ta$  равно 1,57. При сравнении этих данных с результатами анализов гумидных и аридных глин Русской платформы видно, что отношение  $Nb/Ta$  для нижнемеловых глин Таджикской депрессии значительно ниже. По-видимому, основной причиной этого является низкое отношение  $Nb/Ta$  в породах горного обрамления Таджикской депрессии.

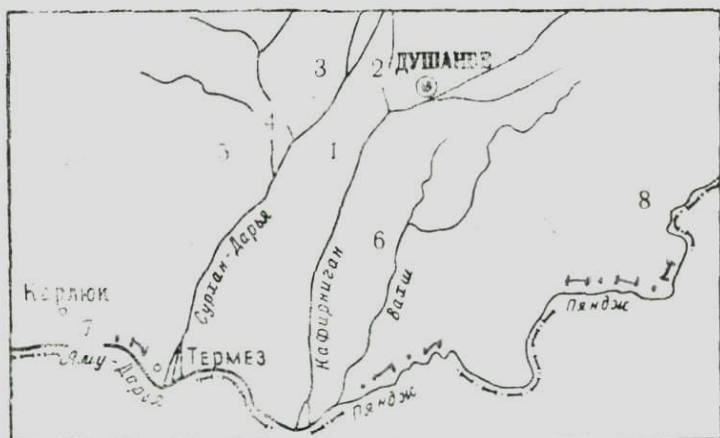


Рис. 43. Схема расположения точек отбора средних проб нижнемеловых глин Таджикской депрессии. Разрезы: 1—Каракуз; 2—Кара-таг; 3—Ширкент; 4—Хандиза; 5—Хауз; 6—Обиккик; 7—Карлюк; 8—Ровика; 9—Ходжа-Алино.

По всем типам материнских пород осадков депрессии данные по нахождению в них ниобия и тантала в литературе отсутствуют, за исключением гранитоидов Гиссарского плутона, поставивших значительную часть материала в бассейн седиментации. Согласно В. В. Могаровскому и А. К. Мельниченко [222], в этих гранитоидах отношение  $Nb/Ta$  колеблется от 4,7 до 9,4. При этом среднее содержание ниобия составляет 0,00113%, а тантала 0,00018%. Таким образом, гиссарские гранитоиды обогащены танталом, а среднее содержание ниобия мало отличается от величины, характерной для гранитоидов Союза (0,0014% Nb и 0,00011% Ta [223]).

Эта особенность гиссарских гранитоидов наложила отпечаток и на глинистые породы, образовавшиеся в результате их разрушения. Содержание ниобия в нижнемеловых глинах значительно ниже, чем в аридных глинах Русской платформы, а тантала выше. Интересно отметить также, что содержание ниобия в нижнемеловых глинах ниже, чем в гранитоидах Гиссара, в то время как содержания тантала близки. Это, вероятно, указывает на несколько более высокую миграци-

онную подвижность ниобия по сравнению с танталом, что уже отмечалось нами ранее. На это же указывает и более равномерное распределение тантала, чем ниобия, при этом колебания отношения Nb/Ta обычно обусловлены изменением содержания ниобия, хотя эти колебания и менее значительны, чем в гумидных глинах.

В региональном плане глинистые породы Таджикской депрессии могут быть разбиты на три группы.

Осадки центральной части депрессии, сформировавшиеся в прибрежно-морских и морских условиях.

Образования северного и северо-западного обрамления депрессии, сформировавшиеся в континентальных условиях за счет материала, поступающего с Гиссарского хребта и его юго-западных отрогов (гранитоиды).

Континентальные осадки восточной части депрессии, образовавшиеся из материала, поступавшего из района Дарвазского хребта (основные эффузивы). Построение графика зависимости Nb—Ta не показывает разделения на эти три группы. В случае максимального инварианта группирования и перехода к новым координатам со сдвигом, а именно  $X'_i = X^0_i - \Delta$ , где  $\Delta = 0$ , а также нормирования  $X'_i$  по размаху, аппроксимирующему дисперсию [224, 225], становится возможным выделение трех групп глинистых пород по содержанию в них ниобия и тантала.

На рис. 44 приведена зависимость  $\ln y' - \ln X'$  (логарифмирование проведено для сжатия масштаба), при этом

$$y'_i = \frac{Y_i}{Y_{\max} - Y_{\min}} \text{ — нормированное определение ниобия, а}$$

$$X'_i = \frac{X_i}{X_{\max} - X_{\min}} \text{ — нормированное определение тантала.}$$

Из рисунка видно, что определяющим в содержании ниобия и тантала в глинах является состав материнских пород областей сноса. Определенное влияние оказывает и фациальная обстановка, так как четко выделяются по соотношению ниобия и тантала кроме континентальных отложений Гиссарской и Дарвазской групп прибрежно-морские и морские отложения.

Среднее отношение Nb/Ta в континентальных глинах (1.30) несколько ниже, чем в прибрежно-морских и морских (1.81). Это также является отражением более высокой миграционной подвижности ниобия по сравнению с танталом и тенденции к его накоплению в морских отложениях, которая в более явном виде была отмечена для гумидного бассейна седиментации.

Таким образом, при образовании аридных глин тантал проявляет более высокую инертность, чем ниобий, который даже в условиях сравнительно слабого развития химического разложения материнских пород переходит в растворы и приобре-

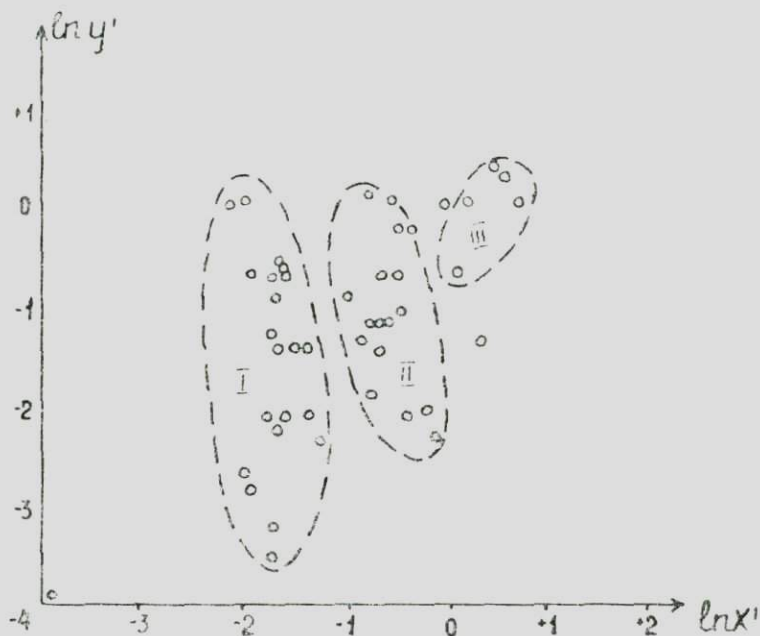


Рис. 44. Соотношение ниобия и тантала в нижнемеловых глинах Таджикской депрессии:

I — прибрежно-морские и морские; II — континентальные Гиссарской группы; III — континентальные Дарвазской группы.

Для гумидных глин было установлено, что значительная часть тантала и особенно ниобия связана с глинистыми минералами. В изученных нами аридных отложениях гидрослюды являются главными глинистыми минералами, поэтому были рассчитаны коэффициенты корреляции ниобия и тантала также и с калием, являющимся составной частью гидрослюд (табл. 51).

Оценка силы связи производилась по медианному методу [226]. Критическое значение коэффициента корреляции

$$|C| = \sqrt{\frac{1}{N}} \cdot 1.96 = 0.294,$$

где 1.96 — значение  $\Phi^{-1}(z)$  при  $z = 0,05$  и  $N = 45$ .

Таким образом, только величина  $r_{Ta-K_2O} = -0.299$



близка к значимой. Это связано с тем, что распределение ниобия и тантала и других элементов-гидролизатов, очевидно, не может быть аппроксимировано нормальным законом. Поэтому для выяснения связи между ними необходимо провести расчет информационных коэффициентов корреляции. Расчет коэффициентов проводился по методу [227] согласно уравнению

$$r_{J(xy)} = \sqrt{1 - 2J(xy)}$$

где  $J(xy)$  — информация о совместном распределении  $x$  и  $y$ ;  $r_{J(xy)}$  является выборочной оценкой истинного коэффициента корреляции. Информационные коэффициенты корреляции оказались значимыми (табл. 52).

Для выяснения вида связи проверялась гипотеза о симметрии таблиц частот ( $H_1$  при альтернативе  $H_2$ ) согласно уравнению [228]

$$2J(H_1 : H_2) = \sum_{i \neq j} x_{ij} \ln x_{ij} - \sum_{i < j} (x_{ij} + x_{ji}) \ln (x_{ij} + x_{ji}) + (\ln 2) \sum_{i \neq j} x_{ij}$$

где  $x_{ij}$  — частоты.

Величина  $2J(H_1 : H_2)$  имеет распределение  $\chi^2$  с числом степеней свободы, равным произведению числа строк на число столбцов без единицы, деленному на два. Расчетное  $\chi^2$  сравнивалось с табличным (табл. 53) [229].

$\chi^2$  при числе степеней свободы, равном  $\frac{7(7-1)}{2}$  (все определения были разбиты на 7 групп согласно длине интервалов группирования, определенной по уравнению Стерджеса), отвечает 32,7. Следовательно, с 95%-ной доверительной вероятностью с увеличением содержания циркония, титана,  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  растут концентрации ниобия и тантала.

Частные коэффициенты корреляции ниобия и тантала (табл. 54) показали, что все связи ниобия при фиксированном содержании тантала являются значимыми, а для тантала при фиксированном содержании ниобия лишь связи с титаном и  $Al_2O_3$  отличны от нуля

$$(r_{0,9513} \approx 0,294).$$

Этот факт при значительном  $r_{xy}(Nb, Ta) = 0,586$ , вероятно, может указывать не только на большую подвижность ниобия по сравнению с танталом, но и на возможность образования гетерокомплексов вида  $Nb_x [Ta_y (OH)_m]_m^{IP}$  в природных водах зоны гипергенеза аридных областей.

Наличие связи ниобия и тантала с  $K_2O$  указывает на частичное вхождение этих элементов в глинистые минералы, как это отмечалось для глин гумидного бассейна.

Расчеты информационного коэффициента корреляции между  $Nb/Ta$   $Fe_2O_3$  показали, что эта связь является значимой

$[r_{\gamma}(Nb/Ta, Fe_2O_3) = 0,660]$  и прямой  $2 J (H_1:H_2) = 6,54 < < \chi^2_{0,975}$ , т. е. наблюдается большее накопление ниобия, чем тантала в глинах, обогащенных трехвалентным железом. В связи с этим интересно еще раз отметить преимущественное вхождение ниобия в железняки из различных типов кор выветривания, отмеченное нами ранее.

Рассеянное органическое вещество в аридном процессе практически не оказывает никакого влияния на распределение ниобия и тантала (отсутствие связи  $C_{орг}$  и ниобия (тантала), по-видимому, в связи с потерей им химической активности в условиях окислительной обстановки, характерной для нижнемелового бассейна седиментации).

## ВЫВОДЫ

Изучение поведения ниобия и тантала в аридном бассейне седиментации показало, что основные закономерности в их распределении, отмеченные для гумидного бассейна, сохраняются и в данном случае, но в менее явном виде.

Для аридных глин характерно сильное влияние на распределение в них изучаемых элементов состава области сноса, в результате более слабого проявления процессов глубокого химического выветривания материнских пород. Слабое разложение исходных пород обуславливало менее интенсивный, чем в гумидном процессе, переход ниобия, тантала и других элементов-гидролизатов в растворы, их миграцию и перераспределение. Существенную роль в переносе и распределении этих элементов играет терригенный процесс, который послужил причиной высокой равномерности в распределении ниобия и особенно тантала в глинах аридного бассейна осадкообразования.

## ОСНОВНАЯ ЧЕРТА ГЕОХИМИИ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ОСАДОЧНОМ ПРОЦЕССЕ И ЕЕ ВОЗМОЖНОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ

На основании изложенного в предыдущих разделах фактического материала можно дать общую характеристику геохимии ниобия и тантала в осадочном цикле.

На первом этапе гипергенной дифференциации в процессе выветривания намечаются две линии в поведении ниобия и тантала, зависящие от формы нахождения этих элементов в материнских породах. Как известно, ниобий и тантал в изверженных и метаморфических породах частью заключены в пороодообразующих минералах, подверженных разложению в зоне гипергенеза, или в химически устойчивых минералах, таких как ильменит, циркон, пирохлор, колумбит и т. д. Ниобий и тантал, которые находятся в виде изоморфной примеси в устойчивых к выветриванию минералах, накапливаются в остаточных образованиях и в россыях.

Иная судьба ниобия и тантала, когда они связаны с алюмосиликатами и силикатами. При разложении последних ниобий и тантал переходят в раствор и их дальнейшее поведение определяется главным образом физико-химическими факторами. Обе линии прослеживаются в ходе всего гипергенного цикла.

Имея в виду, что закономерности формирования россыпей довольно хорошо изучены, остановимся подробнее на особенностях поведения ниобия и тантала, перешедших в растворы в коре выветривания. Ниобий и тантал, освобожденные в процессе разложения исходных пород, испытывают значительное перераспределение в коре выветривания, особенно накапливаясь в зонах, сложенных гидроокислами алюминия и железа. При этом существенную роль в распределении данных элементов играют сорбционные процессы.

В ходе переноса продуктов выветривания в конечные водоемы стока ниобий показывает несколько большую мигра-

цционную способность, чем тантал, как следует из наблюдающегося увеличения отношения Nb/Ta в более глубоководных морских отложениях. В связи с этим интересно отметить, что глубоководные океанические осадки и марганцевые конкреции характеризуются очень высокими отношениями Nb/Ta. Последнее, по-видимому, может рассматриваться как закономерное продолжение того разделения ниобия и тантала, которое намечалось в сравнительно мелководном морском бассейне.

Эти данные находятся в соответствии с данными экспериментальных исследований. Так, Н. А. Тютина [41] показала, что с увеличением рН среды устойчивость ниобатов различных элементов в водных растворах увеличивается. Тантал в щелочной среде, согласно А. К. Бабко и Г. К. Гривчиной [230], полимеризуется и образует малорастворимую гидроокись раньше ниобия.

Таким образом, на основании вышесказанного становится ясным, что в условиях морской среды (рН=7—8) ниобий удерживается в растворах дольше, чем тантал, и поэтому может мигрировать достаточно далеко от берега, в то время как тантал преимущественно высаживается в виде малорастворимой гидроокиси (или в иной форме) в прибрежных частях моря.

Полученные в настоящей работе данные показывают, что на всех этапах гипергенного цикла миграции вещества наблюдается более или менее постоянная связь ниобия и тантала с алюминием, титаном, цирконием, гафнием и т. д., крайним проявлением которой является накопление данных элементов в различных типах бокситов.

Эта связь является наиболее характерной чертой геохимии ниобия и тантала в осадочных породах и требует своего объяснения.

Согласно Гольдшмидту [106, 118], совместное нахождение алюминия, титана, ниобия, тантала, циркония и т. д. обуславливается близостью ионных потенциалов этих элементов (отношение заряда иона к его радиусу). На основании величин ионных потенциалов Гольдшмидт подразделяет элементы на три главные группы.

В первую группу (ионные потенциалы меньше 3) входят элементы, образующие истинно растворимые ионные соединения: щелочные и щелочноземельные элементы, медь, двухвалентные железо, марганец и т. д.

Во вторую группу (ионные потенциалы лежат в пределах от 3 до 9) объединяются элементы, образующие амфотерные окислы: Lu, Y, Sc, Fe<sup>+3</sup>, Cr, Ga, Al, Th, Hf, U, Zr, Sn, Ti, Be, Nb, Ta и др. Эти элементы имеют тенденцию к гидролизу в водных растворах и образуют малорастворимые гидро-

окислы, что позволило Гольдшмидту назвать всю группу «гидролизатной».

В третьей группе (ионные потенциалы больше 9) находятся элементы, для которых характерно образование ионов, легкорастворимых кислородных соединений: В, Si, С, Р, N, S и т. д.

Применение ионных потенциалов дает лишь общее решение вопроса об ассоциациях различных элементов в зоне гипергенеза. Однако, как нам кажется, в настоящее время стало возможным значительно конкретизировать этот подход на основании современных представлений химии координационных соединений.

Элементы с промежуточными значениями ионных потенциалов (от 3 до 9) имеют сравнительно высокие заряды и небольшие радиусы, что обуславливает довольно сильные их поляризующие свойства. Последнее, вместе с наличием свободных ячеек на электронных орбитах, служит причиной возможного образования этими элементами сложных комплексов, разновидностью которых являются координационные высокополимеры (многоядерные комплексы), образующиеся при гидролизе.

При гидролизе в многокомпонентной системе, по-видимому, образуются сложные смешанноядерные полимерные комплексы, которые и обуславливают совместное накопление определенной группы элементов (Al, Ti, Nb, Ta, Zr и т. д.) в гидролизатных осадках. Для того чтобы обосновать это предположение, необходимо кратко остановиться на особенностях гидролиза перечисленных элементов.

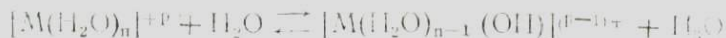
Как показали некоторые исследования, при гидролизе образуются многоядерные комплексы, содержащие два или несколько атомов металла, связанных группами OH или атомами кислорода [231—233]. Возможная схема образования многоядерных комплексов рассматривается в обзоре И. Хайдука [234].

При растворении соли в воде происходит гидратация ионов:



где А — одновалентный анион.

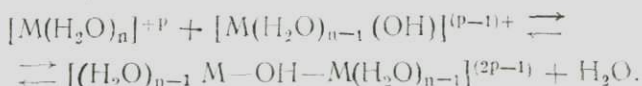
Далее, молекулы воды, находящиеся на внутренней координационной сфере, могут терять атомы водорода или замещаться ионами OH' из раствора:



или



Образовавшиеся гидроксокомплексы конденсируются с образованием неорганических полимеров:



Степень полимеризации растет с увеличением концентрации  $OH'$ , и процесс заканчивается образованием гидроокиси, которая является также высокополимером.

При стоянии раствора, а также при постепенном увеличении его рН идет процесс оксоляции—замещение оловых групп на оксимостики, в результате чего растворимость полимеров падает [235]. В конечном итоге неорганические полимеры могут иметь вид



В табл. 55 приведены данные по многоядерным комплексам интересующих нас элементов.

Состав большинства комплексов выражен формулой, предложенной Силленом [231, 232]:



где M— комплексобразователь;

A— мостиковая группа;

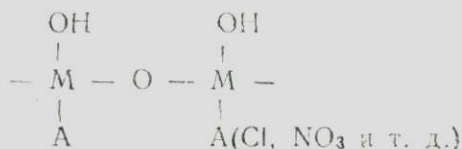
t— постоянная величина;

n— переменная величина.

Как видно из табл. 55, образование координационных полимеров при гидролизе является общим явлением для элементов, накапливающихся в бокситах.

На образование многоядерных комплексов влияет ряд факторов. Полимеризация протекает более интенсивно при увеличении концентрации комплексобразователя [233]; повышении рН среды [251]; повышении температуры [251].

Обратный процесс—деполимеризация—протекает гораздо медленнее [251]. При наличии в системе аддендов, с которыми элемент образует устойчивые одноядерные комплексы, процесс деполмеризации ускоряется. Адденды, не образующие с данными элементами устойчивого одноядерного комплекса, насыщают свободные валентности полимерной цепочки [233]:



При совместной полимеризации различных элементов возможно образование неорганических сополимеров — смешанноядерных комплексов. Подтверждают это следующие факты.

1. Как уже отмечалось в главе по химии, в системе, содержащей Nb, Ta, Ti, Zr, Th, U, W и т. д., наблюдается резкое изменение свойств элементов, которое известно как «потеря химической индивидуальности». Согласно И. П. Алимаринову [4], В. Шеллеру [13, 53] и др., это явление обусловлено высокой склонностью перечисленных элементов к гидролизу и полимеризации в водных растворах. Более конкретно указывают на причину этого явления Ю. А. Черныхов, В. Г. Горюшина [47] и В. С. Быкова [48], которые допускают возможность образования сложных комплексных соединений указанных элементов типа гетерополикислот. Такую возможность подтверждает также образование комплексов во фторсодержащей многокомпонентной системе, так как OH'-группа имеет большое сходство с фтор-ионом. Как известно, оба аниона являются изоморфными в ряде кристаллических веществ, а также обладают близкими свойствами в качестве аддендов при комплексообразовании [252].

Во фторсодержащей многокомпонентной системе с Al, Fe, Zr, Th, U и TR допускается образование смешанных фторидных комплексов перечисленных элементов [253, 254]. Возможность образования таких соединений возрастает при резком преобладании одного или нескольких элементов над другими. Так, И. П. Алимаринов и Ф. И. Павлоцкая [253] экспериментально показали, что при значительном преобладании Al, Fe, Zr и т. д. над TR в растворе может удерживаться до 75% количества редких земель.

2. Смешанноядерные комплексы хорошо изучены для трехвалентных Co и Cr; Fe и Cr [255], Zr и Cr [256].

3. Рядом спектроскометрических исследований установлено, что в некоторых системах, содержащих элемент в двух валентных состояниях (Fe (III) и (II); Sn (II) и (III); Ti (II) и (III); Ce (II) и (III) и т. д.), появляется аномально интенсивная окраска, которая наблюдается как в растворах, так и в смешанных осадках гидроокисей [244—246].

Возникновение аномальной окраски, как считают некоторые исследователи, обусловлено взаимодействием между разновалентными ионами с образованием димеров, при этом мостиком служит OH'-группа или оксигруппа<sup>12</sup> [257—259].

<sup>12</sup> Такой же эффект отмечается не только в случае ионов одного и того же металла в разных валентных состояниях, но и в случае ионов разных металлов. Салливан с сотр. показали, что в водной некомплексобразующей среде между частично гидролизованной Np (V) и U (VI) происходит взаимодействие с образованием комплекса  $(NpO_2^+ \cdot UO_2^{++})$  [260].

4. Очень близки к образованию смешанноядерных полимеров явления изоморфизма в растворах.

Силлен [231, 232] полагает, что существует определенное соответствие между формой многоядерных комплексов в растворе и кристаллической структурой оксидов или основных солей, выпадающих из раствора. Образовавшиеся при полимеризации в растворе крупные цепообразные агрегаты имеют ближний порядок, который соответствует кристаллической решетке выпадающего соединения, т. е. образование и рост таких цепочек следует рассматривать как начальный этап кристаллизации [261, 262]. Таким образом, многоядерные комплексы сходны с фрагментами цепей и слоев, имеющихся в кристаллических структурах оксидов или основных (гидроксильных) соединений [263]. Вследствие этого в растворе при образовании многоядерных комплексов создаются условия для возникновения явлений изоморфизма. Как было показано в предыдущих главах, Al, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf и т. д. тесно связаны во многих минералах и, в частности, в минералах алюминия—гипсците, бемите и диаспоре. Такая же связь отмечалась в литературе и для других элементов, накапливающихся в бокситах.

5. На образование смешанноядерных комплексов, вероятно, указывают и наблюдающиеся в многокомпонентных системах смещения рН начала гидролиза индивидуальных элементов и образование сложных осадков гидроокисей. Так, отмечалось сближение рН гидролиза у Ti и Al [264], Fe и Sc [265] и т. д.

Таким образом, имеются все основания полагать, что при гидролизе в многокомпонентной системе могут возникнуть сложные полимерные цепочки вследствие образования смешанноядерных комплексов—неорганических сополимеров, изоморфизма, а также присоединения анионов и анионных групп на свободные валентные места полимеров.

А. В. Думанский высказывал предположение, что при формировании коллоидных частиц гидратов металлов образуются промежуточные комплексы, состав которых постепенно усложняется вплоть до появления продуктов коллоидного характера, т. е. осуществляется переход молекулярно-ионной дисперсности в коллоидную [266]. Такой переход, как показали работы Уатхеда, Клея и др. [267], вызван образованием высокополимерных координационных соединений в процессе гидролиза.

С точки зрения координационной теории Томаса [268], коллоидные частицы золей окиси металла имеют определенную химическую структуру и подчиняются тем же законам, что и кристаллоиды. Мицеллы золей являются полимерными образованиями или оксосоединениями, в которых часть оксо-, гидроксо-



или оловых групп замещена аннионами. С точки зрения координационной теории мицелла представляет собой большой ион, а аннионы, обычно рассматриваемые как адсорбированные, на самом деле входят в состав мицеллы.

При уменьшении растворимости полимерного комплекса (например, в результате окисления при повышении рН раствора), достижении некоторых критических размеров или увеличении концентрации между полимерными цепочками образуются межмолекулярные связи, что приводит к выпадению геля. Последний представляет собой систему из двух компонентов — макромолекул неорганического полимера, образующих пространственную сетку, и воды, равномерно распределенной в объеме [269].

При коллоидообразовании в многокомпонентной системе гель складается сложными макромолекулами (сополимерами), состав которых меняется в зависимости от состава гидролизующейся системы.

Рассмотренные представления о механизме гидролиза элементов, накапливающихся в бокситах, позволяют высказать предположение, что в первые этапы гипергенного геохимического цикла (в процессах выветривания) элементы, перешедшие в истинные растворы при выветривании (Al, Ti, Nb, Ta и т. д.), сочетаются в многоядерные комплексы. Последнее препятствует разделению перечисленных элементов, которое можно было бы ожидать, учитывая различные значения рН начала гидролиза каждого из элементов. При дальнейшем увеличении щелочности среды, когда размеры полимерных цепочечных комплексов достигают критических величин, образуются коллоидные растворы, обладающие значительной устойчивостью. Таким образом, дальнейшая миграция Al, Ti, Nb, Ta и т. д. происходит в коллоидных растворах, что также обуславливает совместное нахождение этих элементов на различных этапах гипергенного цикла.

Возможность частичного разделения элементов возникает в случае появления в растворах сильных аддендов ( $\text{SO}_4^{2-}$ -иона, анионов органических кислот и т. д.), с которыми рассматриваемые элементы (и главное количественно преобладающие Al и Fe) образуют растворимые одноядерные соединения.

Так, в предыдущих разделах было показано, что при участии в процессах выветривания и переноса сернокислых растворов происходит нарушение связи Al и Ti, Nb, Ta.

Образование устойчивых комплексных соединений с органическими кислотами также может привести к нарушению связи ряда элементов (особенно U, V, в какой-то степени Nb, Ta, Ti) с алюминием.

В коллоидных минералах глинозема — гибbsite и бемите, являющихся типичными высокополимерами [270], ниобий, тан-

тал, титан и другие элементы находятся в сложных полимерных цепочках, сложенных по преимуществу атомами алюминия. При раскристаллизации этих минералов титан, ванадий и другие элементы могут, по-видимому, выделяться в виде самостоятельной фазы. Невыделившаяся часть элементов остается в кристаллической решетке минералов глинозема.

Таким образом, широкоизвестный в геохимии факт совместного нахождения элементов-гидролизатов, как нам представляется, может быть удовлетворительно объяснен образованием смешанноядерных полимерных комплексов. Дальнейшее экспериментальное изучение гидролиза в многокомпонентных системах и анализ соответствующих природных объектов позволят более детально рассмотреть этот интересный и важный вопрос.

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Применение колориметрического и усовершенствованного спектрохимического, а также нового спектрального методов позволило впервые провести исследование поведения ниобия и тантала в осадочном процессе.

2. В гипергенных условиях намечаются две характерные линии в поведении ниобия и тантала: нахождение этих элементов в устойчивых к выветриванию минералах (титаномагнетит, ильменит, циркон и т. д.) и тесная связь с алюминием, титаном, цирконием и гафнием и т. д. в образованиях, являющихся продуктами разложения силикатов и алюмосиликатов.

3. Показано, что при выветривании изверженных и метаморфических пород в гумидных условиях ниобий и тантал накапливаются в коре выветривания. Степень обогащения этими элементами коры выветривания зависит от форм нахождения их в исходных породах, а также от валового состава исходных пород.

4. Ниобий и тантал накапливаются в коре выветривания более, чем другие изученные элементы (алюминий, титан, железо), об этом свидетельствуют повышенные значения для ниобия и тантала коэффициентов концентрации.

5. Ниобий и тантал в процессах выветривания тесно взаимосвязаны. Исключением является кора выветривания пироксенита, в которой наблюдается резкое разделение этих элементов. Высказано предположение, что последнее может быть обусловлено различиями как в миграционной способности, так и в кристаллохимических свойствах ниобия и тантала.

6. Среднее содержание ниобия в гумидных глинах составляет 0,0020%, тантала—0,00024% (отношение Nb/Ta равно

8,4); в аридных глинах Русской платформы соответственно ниобия—0,0013% и тантала—0,00009% (отношение Nb/Ta равно 14,8). Среднее содержание ниобия в нижнемеловых глинах Таджикской депрессии составляет 0,00024%, тантала—0,000173%, отношение Nb/Ta равно 1,57.

7. В условиях образования глин в гумидном бассейне наблюдается частичное разделение ниобия и тантала вследствие действия различных факторов: образования комплексных соединений различной устойчивости, различного поведения в многокомпонентных системах, содержащих титан, цирконий, торий и т. д.

8. Показано, что соотношение ниобия и титана в гумидных глинах нарушается с увеличением количества органического вещества. Можно предполагать, что роль органического вещества сводилась к восстановлению титана до трехвалентного состояния, в результате чего увеличивалась разница в рН начала гидролиза этих элементов. При этом, по-видимому, не исключается возможность другого механизма влияния органического вещества—образование комплексов, сорбция и т. д.

9. Геохимическая связь ниобия и тантала при образовании глин менее тесная, чем циркония и гафния, что находит, согласно Гольдшмидту, свое объяснение в различном влиянии «лантанидного сжатия» на гафний и тантал.

10. Изучение распределения ниобия и тантала по различным фракциям глин показывает, что одна часть элементов связана с цирконом и минералами титана в алевропесчаной фракции (0,1—0,01 мм), другая, примерно такая же часть, находится в пелитовой фракции (0,001 мм), сложенной каолинитом, монтмориллонитом и гидрослюдами. При этом ниобий больше тантала концентрируется в пелитовой фракции, а тантал в алевропесчаной.

Высказано предположение, что ниобий и тантал входят в кристаллическую решетку глинистых минералов, изоморфно замещая титан или алюминий.

Закономерности в распределении ниобия и тантала, установленные для гумидного бассейна, сохраняются и в аридном бассейне, но в менее явном виде. В случае аридных глин сильное влияние на распределение в них ниобия и тантала оказывает состав материнских пород области сноса.

11. Все проанализированные бокситы различных месторождений СССР и некоторых зарубежных стран содержат количества ниобия и тантала, превышающие их среднее содержание в ультраосновных и основных породах, которые, вероятно, являются наиболее распространенными материнскими породами бокситов. Содержание ниобия колеблется в преде-

лах 0,0007—0,006% (среднее—0,0028%), тантала—0,0002—0,0027% (среднее—0,00045%).

12. Показано, что содержание ниобия и тантала в бокситах зависит прежде всего от типа материнской породы. Из изученных нами бокситов максимальные концентрации ниобия и тантала обнаружены на месторождении, материнскими породами для которого служили глинистые сланцы и аргиллиты.

13. Эксперименты, поставленные с целью выявления форм нахождения ниобия и тантала, показали, что основное количество этих элементов в изученных бокситах связано с гиббситом, диаспором и глинистыми минералами. Меньше, чем в предыдущем случае, количество ниобия и тантала переходит в солянокислую вытяжку и еще меньшее находится в минералах тяжелой фракции (ильмените, титаномагнетите, цирконе и т. д.).

14. Показано, что наблюдающаяся на всех этапах гипергенного цикла связь ниобия и тантала с алюминием, титаном, цирконием, гафнием и т. д. может быть удовлетворительно объяснена с точки зрения образования перечисленными элементами сложных смешанноядерных полимерных комплексов при гидролизе.

---

# ТАБЛИЦЫ

Таблица 1

Распределение электронов в атомах ниобия и тантала

Элемент	Оболочка																
	K			L			M			N				O			P
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s			
Ниобий	2	2	6	2	6	10	2	6	4	-	1	-	-	-			
Тантал	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2			

Таблица 2

Распределение валентных электронов у ниобия и тантала

Элемент	d				s	p		
Ниобий	↓	↓	↓	↓		↓		
Тантал	↓	↓			↓↑			

Таблица 3

Растворимость безводных метатанталатов и метаниобатов некоторых металлов

Соединение	Растворимость при 25°, моль/л
$\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ca}(\text{TaO}_3)_2$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
$\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$	$7,9 \cdot 10^{-8}$

Таблица 4

Растворимость прокаленных пятиокисей ниобия и тантала в воде

$T^{\circ}$ прокаливания пятиокиси	Растворимость $Nb_2O_5$ при $17^{\circ}C$ , мг/л	Растворимость $Ta_2O_5$ при $17^{\circ}C$ , мг/л
400	600	104
800	96	45
1000	119	15

Таблица 5

Растворяющее действие фульвокислот на минералы, содержащие ниобий

Минерал	Содержание в 100 мл вытяжки $Nb_2O_5$ , мкг
Тантал-ниобат (9% $Nb_2O_5$ )	100
Тантал-ниобат (9% $Nb_2O_5$ )	95
Танталсодержащий касситерит (0,3% $Nb_2O_5$ )	106

Таблица 6

Главнейшие свойства элементов IV и V побочных групп периодической системы /3, 57, 68/

	Ti	Zr	Hf	Th	V	Nb	Ta	Pa
Радиус атома, $\text{Å}$ <sup>c</sup>	1,45	1,60	1,59	1,80	1,36	1,45	1,47	-
Радиус иона, $\text{Å}$ <sup>o</sup>	+4	+4	+4	+4	+3 +4	+5	+5	+5
	0,68	0,79	0,78	1,02	0,74	0,69	0,68	0,89
					0,63			
					+5			
					0,59			
Потенциал ионизации первого электрона (v)	6,81	6,92	-	-	6,71	(4,03)	(4,44)	-
Ионные потенциалы для ионов в нормальном валентном состоянии согласно периодической системе (в вольтах)	+4	+4	+4	-	+5	+5	+5	-
	13,24	34	31	-	65	52	44,8	-



Таблица 7  
Содержание ниобия и тантала в различных минералах

Минерал	Вмещающая порода	Nb · 10 <sup>-4</sup> , %	Ta · 10 <sup>-4</sup> , %	Nb/Ta	Работа
Магнетит	Не указана автором	180	-	-	/9,42/
	То же	380	16	23	/9,42/
Титано-магнетит	Рудный оливинит	4-12	1,4-2,5	6 и более	/75/
	Порфирит	8-12	0,2-0,4	30-40	Наши данные
	Щелочной пегматит	6-9,0	1,1-1,3	5,0-8,4	/75/
	Уральские бокситы	11-21	1,4-0,3	1,5-36,8	Наши данные
Хромит	Не указана автором	-	0,32	-	/9,42/
	Анортозит	50	5,0	10	/9,42/
Ильменит	Гранит	9450	640	14,7	/76/
	Гранит монацитоносный	860-3600	130-640	5,6-6,6	/77/
	Гранитный пегматит	2800	-	-	/72/
	Нефелиновый сиенит	8970	800	11,2	/78/
	Арканзасский боксит	5700-8600	-	-	/72/
	Гранит	15400	2600	5,9	/76/
Перовскит	Ультрасосновные щелочные породы и пегматиты	1200-11900	98-980	3,4-27	/75/
Рутил	Анортозит	0,04	-	-	/72/
	Габбро	0,043-0,19	0,016-0,057	2,7-4,6	/9,42/
Рутил	Гранитный пегматит	6,0-23,3	-	-	/79,80,81/
	Грейзен	6,4	33,12	0,25	/82/
	Нефелиновый сиенит	0,14	4,96	0,025	/83/
	Нефелиновый сиенит	2,07	-	-	/84/

Продолжение таблицы 7

I	2	3	4	5	6
Анализ	-	460	240	1,9	/9,42/
	Гранитный пегматит	18000	-	-	/72/
	Нефелиновый сиенит	14500	-	-	/84/
Брукит	Нефелиновый сиенит	23700	-	-	/84/
Касситерит	Гранитный пегматит	8000	7000	1,1	/85/
	Редкометалльная пегматитовая жила	36-55	4-7	8-10	/66/
Вольфрамит	-	34500	6500	5,3	/9,42/
	Пневматоолито-гидротермальные жилы	1170-2030	-	-	/87/
Монацит	-	-	32	-	/9,42/
Циркон	-	13800	3200	4,3	/9,42/
	Гранит	70	110	6,4	/77/
Торит	-	2100	160	13	/9,42/
Сфен	Пироксенит	1170-2280	82-164	13,4-14,3	/75/
	Ультрасосновная щелочная порода	4280-6700	254-1310	5,0-16,8	/75/
	Габбро	1300-9000	-	-	/88,89/
		1300	30	43	/9,42/
	Амфиболит	не обнаружен		-	/88/
	Основной пегматит	не обнаружен		-	/88/
	Гранит	9300-13900	не обнаруж.	-	/88/
	Гранит ортитоносный	705-2400	58-200	8-13	/90/
	Пегматит гранитный	200-23000	410-740	5,9-9,2	/88,89/
	Нефелиновый сиенит	2500-10800	328-800	3-18,5	/9,42,88/
Щелочной пегматит	1520-15700	57-1880	8,4-35,0	/75,88/	
Диопсид	-	-	0,32	-	/9,42/

Продолжение таблицы 7

I	2	3	4	5	6
Эгирин	Нефелиновый сиенит	1500	150	10	/91/
Гиперстен	-	-	2,4	-	/9,42/
Авгит	-	1,4	3,2	0,4	/9,42/
Широксен	Рудный пироксенит	3,4-152	1,6-49	1,7-4,2	/75/
	Ультраосновная щелочная порода	14-400	0,8-49	4,2-16,7	/75/
Роговая обманка	Ультраосновная щелочная порода	96	3,3	29	/75/
	Щелочной пегматит	41-62	2,4-82	7,6-16,8	/75/
	Гранит ортитоносный	1,0	не обн.	-	/90/
Мусковит	Гранит	186-2280	32,8-49	4,2-5,9	/92/
	Гранитный пегматит	20-450	8-123	1-12,6	/86,92,93/
Биотит	Гранит	12-210	3,9-40	5-12	/77,90,92/
	Редкометалльные пегматитовые жилы	1000	800	1,2	/86/
	Щелочной пегматит	1,3-8	3	3	/75/
Хлорит	-	2,50	-	-	/76/
Микроклин	Гранитный пегматит	35-36	7-10	5-14	/86/
Лабрадор	-	0,04	0,8	-	/9,42/
Альбит	Гранитный пегматит	30-100	5-45	1,9	/85,86/
Гранат	Песчано-глинистый сланец	42	10	4,2	/86/
Кварц	Редкометалльные пегматитовые жилы	38-55	4-7	8-10	/86/

Таблица 6

Среднее содержание ниобия и тантала  
в земной коре и в изверженных породах

Год	Автор	Ниобий, %	Тантал, %	Нв/Та
1898	Фогт /96/	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-7}$	I
1922	Кларк и Вашингтон /97/	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	I
1924	Кларк и Вашингтон /98/	$3 \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-8}$	I
1924	Вернадский /99/	$10^{-4} - 10^{-5}$	$10^{-4} - 10^{-5}$	I
1927	Беренд и Берг /100/	$4 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	3,5
1929	Хевеши* /101/	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	I
1930	Хевеши* /102/	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	1,33
1932	Хевеши* /103/	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	1,5
1932	Берг /76/	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	3
1934	Ноддак* /104/	$7.69 \cdot 10^{-6}$	$2.97 \cdot 10^{-6}$	2,6
1937	Гольдшмидт /105/	$1.5 \cdot 10^{-3}$	-	-
1937	Гольдшмидт /106/	$2 \cdot 10^{-3}$	$(1.5 \cdot 10^{-3})$	1,33
1938	Тонгерен /107/	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	1,7
1940	Ферсман /108/	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	1,33
1944	Ранкама* /9/	-	$2 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$	(9,5)
1948	Ранкама* /42/	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$	11,4
1950	Виноградов /109/	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	5
1962	Виноградов /110/	$2 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	8

\* Эти авторы приводят среднее для изверженных пород

Таблица 9

Среднее содержание ниобия и тантала  
(в %) в различных изверженных породах

Ис. оды	По К. Ранкаме (1944, 1948)			По А. П. Виноградову (1962)	
	Nb	Ta	Nb/Ta	Nb	Ta
Мономинеральные ультраосновные	0,00003	0,00007	0,4	-	-
Ультраосновные	0,0016	0,0001	16,0	0,0001	0,0000018
Эклогиты	0,0003	0,00007	4,3	-	-
Габбро	0,0019	0,00011	17,3	0,002	0,000048
Диориты	0,00036	0,00007	5,1	0,002	0,00007
Граниты	0,0021	0,00042	5,0	0,003	0,00035
Сиениты	0,003	0,0002	15,0	-	-
Нефелиновые сиениты	0,031	0,00008	387,5	-	-
Щелочные ультраосновные	0,0014	0,00012	8,3	-	-

Таблица 10

Средние содержания ниобия и тантала в различных  
типах осадочных пород (по Ранкаме /9, 42/)

Группы пород	Ниобий, %	Тантал, %	Nb/Ta	Примечание
Минералогические осадки (14 образцов)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	8,6	Глауконитовый и аркозовый песчаники, илы, глины, сланцы (без бокситов и каолинитов)
Химические осадки (6 образцов)	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$ (максимально возможная)	-	Оолитовая железная руда, известковый туф, известковая накипь
Современные океанические осадки (3 образца)	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$ (максимально возможная)	-	Красная глина (Челенджер 276), фораминиферовый ил, глобигериновый ил
Органогенные осадки (15 образцов)	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$ (максимально возможная)	-	Коралловый известняк, мел, диатомит, фосфорит, лигнит, бунгит, антрацит, озокерит, торф

Таблица II

Содержание ниобия и тантала в глинах и  
глинистых станцах (по Ранкаме (1944)/9, 42/)

Порода, место взятия	Ниобий, %	Тантал, %	Nb/Ta
Глина. Оулу, Ботнический залив	0,0006	<0,00008	>7,5
Иольдиевая глина. Балтийское море	0,0014	<0,00006	>17,5
Диктионемовый сланец. Таллин, Эстония	0,0021	0,00016	13,1
Лейасовый листоватый глинистый сланец. Германия	0,00034	<0,00005	>6,8
Квасцовая глина (верхний кембрий). Осло, Норвегия	0,0014	0,0003	4,6
Посидониевый сланец (лейас). Вюртемберг, Германия	0,00021	<0,00006	>3,5
Ледниковая глина. Балтийское море	0,0034	0,00016	21,2
Последниковая глина. Балтийское море	0,0020	0,0016	1,7

Таблица I:

Содержание ниобия в различных видах растений  
(по Тютинной и др./41, 127/)

Растение	Содержа-	Число образцов
	ние №·10 <sup>-6</sup> %	
<i>Betula pubescens</i> Ehrh. (береза пушистая)	0-12	40
<i>Betula verrucosa</i> Ehrh. (береза бородавчатая)		
<i>Sphagnum</i> sp. (мох сфагновый)	0-3	20
<i>Vaccinium myrtillus</i> L. (черника)	0-12	15
<i>Chamaenerium angustifolium</i> L. (иван-чай)	0-17	20
<i>Picea odovata</i> L. (ель)	0-5	15
<i>Rubus arcticus</i> L. (княженика)	0-5	20
<i>Carex vesicaria</i> L. (осока)	0-3	15
<i>Ribes nigrum</i> L. (черная смородина)	0-3	10
<i>Salix</i> sp. (ива)	0-5	20



Таблица 13

Содержание ниобия, титана и циркония в растениях,  
распространенных в районе щелочных массивов  
(по Дудькиной и Семенову /130/)

Образец, место взятия	TiO <sub>2</sub> , %	ZrO <sub>2</sub> , %	Nb, %
Черника, гора Куйвчорр	1,08	0,09	0,055
Мятлик, гора Юкспор	0,01	0,07	0,97
Береза (ветки), гора Кукисвумчорр	0,99	0,05	0,05
Береза (кора), там же	0,41	0,09	0,021
Кипрей, там же	0,09	0,01	-

Таблица I4

Результаты определения ниобия и тантала в стандартном  
граните G-1 и стандартном диабазе W-1 /I36/

Метод	G-1	W-1	Аналитик
<b>Н и о б и й</b>			
Колориметрический	22(I0)	10(I0)	Grimaldi (1960)
"	22(3)	9(9)	Он же (1961)
"	23,1(I3)	10,2(I4)	Esson (1965)
Спектрохимический	18		Paul Barnett (1955)
"	20		A.A.Chodos (1955)
"	19		A.T.Myers (1958)
Спектральный	18,5		Herz a.Dutra (1960)
"	27(I8)	20(20)	Rooke a.Fisher (1962)
Рентгенофлуорес- центный	20	9	T.K.Bal (1964)
Масс-спектральный	4	4	Brown a.Wolstenholme(1964)
"	21	5,4	Taylor (1965)
"	20	4	Он же (1965)
Рекомендуемое значение	20	10	Fleisher (1965)
<b>Т а н т а л</b>			
Нейтронно-актива- ционный	1,59(8)	0,48(2)	Atkins a.Smales (1960)
"	1,33(2)		Те же
"	3,00(8)	0,93(6)	Morris a.Olya (1960)
"	9(5)		Butler a.Thompson(1962)
"	1,3(4)	0,69(4)	Hamaguchi a.oth.(1962)
"		0,67	G.E.Gordon (1967)
Масс-спектральный	2	0,5	Brown a.Wolstenholme (1964)
Рекомендуемое значение	1,6	0,7	Fleisher (1965)

Таблица 15

Результаты сравнения спектрального определения  
ниобия с использованием одно- и двукратного  
обогащения таннином

Проба	Однократ- ное обога- щение ( $Nb_2O_5$ ,%)	Двукратное обогаще- ние ( $Nb_2O_5$ ,%)	Отклоне- ние, % (абс.)	Относи- тельная ошибка,%
Обр. 42, скв.2224	0,00120	0,00116	-0,00004	3,3
Обр.570, скв.1789	0,00070	0,00063	-0,00007	10,0
Обр.2558, скв.3415	0,00155	0,00106	-0,00049	37,0
Обр.2559, скв.3415	0,00139	0,00108	-0,00031	25,0
Обр.2553, скв.3415	0,00165	0,00167	+0,00002	1,2
Обр.2554, скв.3415	0,00345	0,00194	-0,00151	56,0

Таблица 16

Результаты сравнения определений ниобия химическим  
(роданидным) и спектральным методами

Номер пробы	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %			Относи- тельная ошибка, %
	найдено химичес- ким ме- тодом	найдено спект- ральным методом	среднее	
522, боксит (Тиман)	0,007	0,005	0,006	17
386, боксит (Межевой Лог)	0,005	0,003	0,004	25
I, боксит (Краснооктябрьское)	0,0017	0,0016	0,00165	3
I34, боксит (СУБР)	0,0017	0,0018	0,00175	3
Боксит (Боксонское)	0,006	0,007	0,0065	8
I62/58, боксит (Эндинское)	0,005	0,004	0,0045	II
276/47, боксит (Кайракское)	0,003	0,002	0,0025	20
I320, боксит (Черемуховское)	0,0022	0,0022	0,0022	0
I31, то же	0,005	0,004	0,0045	II
I, боксит (Обухово)	0,004	0,005	0,0045	II
97/50, боксит (Амангельдинское)	0,012	0,015	0,0135	II
I319, боксит (Черемуховское)	0,002	0,002	0,002	0
I003, боксит (Кальинское)	0,002	0,002	0,002	0
9, боксит (Венгрия)	0,004	0,003	0,0035	3I
II, боксит (Венгрия)	0,009	0,006	0,0075	20

Таблица 17

## Аналитические линии ниобия и тантала

эле- мент	Линия опреде- ляемого элемен- та и элемента сравнения	Интен- сив- ность линии опреде- ляемо- го эле- мента /162/	Определяемые концентрации	Линии, реко- мендованные Н.А.Захариа в первоначальном ва- рианте (Å)	Опреде- ляемые концент- рации
Nb	Nb 2716,62 Å	10	(0,005)0,001	Nb 2950,88-	0,01-0,25
	-Mo 2729,68 Å			Mo II 2871,61	
				Nb 2908,2- Mo 2930,50	
Ta	Ta 2714,67 Å	200	0,002-0,15	Ta 2685,11-	0,02-0,5
	-Mo 2729,68 Å			Mo 2683,23	
				Ta 2400,00	
				Mo 2683,23	

Таблица I8

## Характеристика аналитических линий

Элемент	Аналитические линии $\lambda$	Потенциал возбуждения, эВ	Диапазон определения концентраций, %
Ниобий	II - 3163,4	4,30	$1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$
Тантал	I - 2963,3	4,43	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$
Цирконий	II - 2869,81	5,3	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$
Гафний	I - 2866,37	4,32	$1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$

Таблица I9

## Миграционные ряды элементов по Полюнову и Перельману /I66, I67/)

Ряды	Состав ряда миграции	Показатель порядка величины миграции
Энергично выносимые	Cl, (Br, J), S	$2n \cdot 10$
Легко выносимые	Ca, Na, Mg, K	$n \cdot 10$
Подвижные	$SiO_2$ (силикатов), P, Mn	$n \cdot 10^{-1}$
Инертные (слабоподвижные)	Fe, Al, Ti	$n \cdot 10^{-2}$
Практически неподвижные	$SiO_2$ (кварца)	$n \cdot 10^{-00}$

Таблица 20

Распределение ниобия и тантала в коре выветривания пироксенита (скв. I254)

Порода	Глубина взятия образца, м	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sup>-4</sup>	Ta <sup>-4</sup>	Nb/Ta	Ti/Nb
		%	%	%	%	общ., %	%	%		
Пироксенит темно-зеленый, средне- и крупнозернистый (обр. 585)	42,71- 48,30	48,43	0,13	1,10	3,12	31,71	0,69	0,08	6,6	1130
Пироксенит амфиболитизированный с карбонатными прожилками (обр. 587)	42,71- 48,30	34,16	0,063	-	33,97	41,37	3,5	0,2	17,5	108
Сильно выветренный пироксенит желтовато-бурого цвета с глинистыми продуктами выветривания и карбонатными прожилками (обр. 589)	42,71- 40,30	44,90	0,09	-	24,74	36,14	3,6	0,4	9,0	147
Железистая порода, местами зеленоватого цвета, встречаются кремнистые натеки коллоидной структуры (обр. 596)	36,2- 34,0	34,00	0,11	-	55,42	55,58	4,6	0,2	28,0	143
Бурый железняк, плотный, крепкий, с ячеистой структурой, местами с охрой (обр. 599)	29,70- 24,30	3,10	0,19	-	83,84	84,16	10,3	0,2	51,5	110
Бурый железняк, сильно ноздреватый, с примесью глинистого материала и охры (обр. 603)	16,50- 15,50	11,0	0,44	6,36	69,51	69,99	68,3	0,9	75,8	38
Рыхлая охристая порода желтовато-бурого цвета (обр. 605)	15,50- 13,20	36,72	0,72	15,15	29,29	29,77	103,5	4,8	21,5	41,5

Серпентинизированный пироксенит обр.(566)		8,04	0,25	2,04	7,66	7,81	3,17	0,3	10,6	473
Выветрелый пироксенит с чешуйками графита и зелеными скоплениями нонтронита (обр.570)	46,0- 44,0	42,75	1,26	13,50	10,45	14,85	4,8	0,4	12,0	1583
Сильно выветрелый пироксенит с реликтами пироксена (обр.571)	42,0- 40,0	41,60	1,37	16,27	6,84	14,74	7,5	1,6	4,8	1093
Порода зеленого цвета, рыхлая, сложенная нацело нонтронитом, встречаются ожелезненные участки и конкреции (обр.573)	38,0- 36,0	39,32	0,83	12,10	25,85	26,07	12,97	<0,2	>64	378
Нонтронитовая порода с белыми включениями вторичного кварца (обр.583)	30,0- 28,60	47,00	0,80	13,97	11,52	11,67	3,79	0,5	7,5	12,63



Таблица 22

Коэффициенты концентрации элементов в коре выветривания  
пироксенита (скв. I254)

Зона, образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	Nb	Ta
Зона дезинтеграции (обр. 587)	0,71	0,5	-	1,3	5,07	2,5
Зона нонтронитов (пе- реходная, обр. 589)	0,9	0,9	-	1,1	5,2	4,9
То же (обр. 596)	0,7	0,8	-	1,7	6,6	2,5
Зона охр и бурых же- лезняков (обр. 599)	0,06	1,4	-	2,7	14,9	2,5
То же (обр. 603)	0,2	3,2	5,7	2,2	98,9	11,2
" " (обр. 605)	0,7	5,5	13,7	0,9	150,0	58,2
Средние коэффициенты концентраций	0,5	2,0	8,2	1,72	46,7	13,6

Таблица 23

Коэффициенты концентрации элементов в коре выветривания  
арпентинизированного пироксенита (скв. I789)

Зона, образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	Nb	Ta
Зона дезинтеграции (обр. 570)	5,3	5,0	6,6	1,9	1,6	1,3
Зона нонтронитов (пе- реходная, обр. 571)	5,2	5,5	8,0	1,9	2,5	5,3
То же (обр. 573)	4,9	3,3	5,9	3,3	4,3	-
Зона нонтронитов, час- тично охр и бурых же- лезняков (обр. 583)	5,8	3,2	9,3	1,5	1,2	1,7
Средние коэффициенты концентраций	5,2	4,3	7,4	2,1	2,4	2,7

Амфиболит темно-зеленый (обр.1)	133,35- 131,35	47,58	0,69	15,52	4,41	13,76	2,23	0,2	10,3
Сильно выветрелый амфиболит, местами ожелезненный (обр.7)		42,01	1,03	15,69	21,02	21,26	3,31	0,08	41,3
Пестроцветная полосчатая глинистая порода (обр.10)	122,7- 119,65	31,36	2,13	25,76	37,22	27,68	3,52	0,6	5,8
Пестроцветная порода, сильно ожелезненная (обр.14)	116,65- 113,35	29,56	1,98	23,45	31,70	32,01	6,55	0,3	21,8
Пестроцветная порода с большим количеством каолинита, структура местами пятнистая (обр.20)	110,75- 107,50	36,66	0,68	33,82	11,00	11,31	2,97	0,3	9,3
Пестроцветная порода с оолитами гидроокислов железа (обр.21)	104,2- 100,90	30,56	1,37	28,85	27,22	27,68	6,3	0,5	12,7
Пестроцветная порода, четко выделяется белая пятна каолинита (обр.26)	100,9- 98,9	37,4	1,99	34,82	9,91	10,51	9,66	1,1	8,7
Бурые железняк, массивный, плотный (обр.27)	97,9- 96,2	3,33	0,35	3,75	79,5	80,12	1,52	0,8	1,8
Локситовая порода, железистая, каменная, с мелкими бобовинами (обр.28)	96,6- 96,3	6,98	2,29	26,92	42,11	43,21	11,6	1,1	10,6
Локсит серо-зеленого цвета, с большим количеством бобовин		7,92	2,80	45,21	16,06	17,16	15,5	1,3	16,5

Таблица 25  
 Распределение ниобия и тантала в коре выветривания амфиболита (скв. III23)

Порода	Глубина взятия образца, м	SiO <sub>2</sub> , %	TiO <sub>2</sub> , %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , общ., %	Nb·10 <sup>-4</sup> , %	Ta·10 <sup>-4</sup> , %	Nb/Ta
Пестроцветная кора выветривания, сложенная жирной наощупь каолиновой породой, в значительной степени ожелезненной (обр. I)	79,25- 78,25	28,61	1,3	26,37	28,59	29,52	2,2	<0,12	>18,0
Буровато-желтая землистая рыхлая бокситовая порода с небольшим количеством бобезина и железняка (обр. 10)	73,45- 72,42	2,43	0,5	52,89	13,07	13,50	1,79	<0,3	>6,1
Бокситовая землистая порода (обр. 13)	71,7- 70,7	4,20	0,6	47,53	16,70	17,16	1,66	<0,2	>8,3
Бокситовидная порода зеленоватого цвета, с большим количеством плотного железняка (обр. 15)		5,07	2,6	21,82	48,76	50,31	8,76	<0,2	>43

Таблица 26

Коэффициенты концентрации элементов в коре  
выветривания амфиболита (скв.3052)

Зона, образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	Na	Ta
Зона разрушенного амфиболита (обр.7)	0,9	1,5	1,0	1,5	1,4	0,4
Монтмориллонит-осейделлитовая (обр.10)	0,7	3,1	1,6	2,0	1,5	3,0
Гидрогетит-каолини- товая (обр.14)	0,6	2,9	1,5	2,3	2,9	1,5
То же (обр.20)	0,8	1,0	2,2	1,0	1,3	1,5
" " (обр.24)	0,7	2,0	1,7	2,0	2,9	2,5
" " (обр.26)	0,8	1,9	2,2	0,7	4,2	5,5
" " (обр.27)	0,07	0,6	0,2	5,9	0,7	4,0
Гидрогетит-гипсбито- вая (обр.28)	0,1	3,3	1,7	3,1	5,1	5,5
То же (обр.29)	0,2	4,0	2,9	1,2	6,8	7,5
Средние коэффициен- ты концентрации	0,5	2,2	1,7	2,2	2,9	3,5

Таблица 27

Распределение ниобия и тантала  
в коре выветривания хлорит-амфиболового сланца  
и коэффициенты концентрации элементов (скв. 2224)

Порода	Глубина взята образца, м	Nb · 10 <sup>-4</sup> , %	Ta · 10 <sup>-4</sup> , %	Nb/Ta	Коэффициенты концентрации	
					Nb	Ta
Хлорит-амфиболовый сланец (обр. I)	53,70- 52,0	2,9	0,3	9,6	-	-
Кора выветривания с большим количеством хлорита, частично обохренная, слан- цеватая (обр. 7)	49,0- 44,40	4,55	0,4	11,7	1,6	1,3
Частично обохрен- ная кора с черве- образными включе- ниями белого цве- та (обр. 12)	49,0- 44,40	12,97	1,0	13,2	4,5	3,3
Охристо-белая кора выветривания, структура полосча- тая (обр. 25)	32,90- 31,00	16,35	1,8	3,5	5,6	6,0
Сиреневая кора вы- ветривания, обох- ренная, встречаются бобовины размером 0,5 см (обр. 33)	22,80- 19,40	6,35	2,4	3,5	2,2	6,0
Каменистая боксито- подобная порода светло-серого цве- та, с бобовинами, пятнами ожелезне- ния и скоплениями органического ве- щества (обр. 40)	18,60- 16,10	37,26	3,3	11,3	12,9	11,0
Глина с бобовинами и небольшим коли- чеством органичес- кого вещества (обр. 42)	18,60- 16,10	8,28	1,7	4,87	2,9	5,3
Глина углистая, бобо- вого строения (обр. 16, 10- 45)	16,10- 14,00	12,83	1,2	10,7	4,4	4,0
Средние коэффициен- ты концентрации					4,9	5,5

Свежий лабрадорит (обр.2559)	54,8- 51,1	51,8	1,78	16,64	0,91	17,61	9,6	1,3	7,4
Выветрелый лабрадорит бурого цвета (обр.2558)	54,8- 51,1	51,38	1,88	15,78	8,19	13,09	10,7	1,4	7,9
Кора выветривания зеленовато-бурая, с дресвой исходной породы (обр.2557)	53,0- 54,8	50,9	1,78	13,71	13,43	17,93	13,1	1,8	7,2
Кора выветривания со структурой исходной породы и остатками хлоритизированных темноцветных минералов (обр.2553)	37,4- 41,40	46,36	2,54	29,50	1,17	4,37	11,5	1,7	6,7
Охристая кора выветривания (обр.2550)	27,0- 30,4	35,56	1,96	20,88	27,96	30,20	23,3	2,3	10,0
Охристо-белая каолинитовая кора с большим количеством зерен ильменита и магнетита (обр.2549)	25,4- 27,0	46,99	1,74	26,73	10,24	11,51	19,4	1,7	11,4
Перестроженный желтовато-белый каолин с включениями мелких зерен, в основном ильменита (обр.2544)	22,0- 25,4	51,24	2,04	26,47	7,25	7,73	23,8	3,4	7,0

Таблица 29

Коэффициенты концентрации элементов в коре  
выветривания лабрадорита (скв.3415)

Зона, образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	Nb	Ta
Зона разложения (обр. 2558)	1,0	1,06	0,9	0,7	1,1	1,1
То же (обр.2557)	1,0	1,0	0,8	1,0	1,4	1,4
Переходная (обр.2553)	0,9	1,5	1,8	0,2	1,2	1,3
Зона охр и каолинита (обр.2550)	0,7	1,1	1,2	1,7	2,3	1,8
То же (обр.2549)	0,9	0,98	1,6	0,6	2,0	1,3
То же (обр.2544)	1,0	1,15	1,6	0,4	2,5	2,6
Средние коэффициенты концентрации	0,9	1,1	1,3	0,8	1,7	1,6

Биотитовый среднезернистый гранит. Биотит распределен в породе неравномерно (обр.26)	I23-05- I21-35	64,38	0,84	23,70	0,48	1,45	2,9	0,4	7,2
Порода сложена почти полностью каолином и редкими скоплениями зеленых гидрослюда (обр.32)	II4,30- II0,90	64,0	0,44	13,72	7,77	9,62	8,1	0,7	11,5
Каолин с зернами кварца и чешуйками светлой слюды (обр.36)	II0,0- I09,0	64,68	0,42	19,05	1,73	6,23	8,3	1,8	4,6
Каолин с большим количеством слюды и кварца (обр.42)	I04,0- I02,0	63,30	1,23	22,88	2,96	4,08	12,2	1,4	8,7
Каолин с зернами кварца. Слюда отсутствует. Текстура полосчатая за счет прослоев кварца (обр.44)	I02,0- I01,5	64,46	0,64	22,93	1,50	2,62	6,7	0,8	8,3
Кварц-каолинит-слюдястая порода, чаще встречаются прослои, обогащенные кварцем (обр.47)	97,60- 96,20	64,68	0,82	21,26	1,46	2,90	4,2	0,3	14,0
Темная глинистая порода с зернами кварца. Присутствуют скопления органического вещества (обр.57)	-	-	-	-	-	-	5,7	5,2	1,0



Таблица 31

Коэффициенты концентрации элементов в коре  
выветривания гранита (скв. 271)

Зона, образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	Nb	Ta
Нижняя часть каолинитовой толщи с зернами и остатками гидрослюд (обр.32)	0,99	0,5	0,58	6,6	2,8	1,7
То же (обр.36)	1,0	0,5	0,8	4,3	2,9	4,5
То же (обр.42)	0,97	1,5	0,96	2,8	4,2	3,5
Каолинитовая толща с кварцем (обр.44)	1,0	0,8	0,97	1,8	2,3	2,0
То же (обр.47)	1,0	0,98	0,9	2,90	1,4	0,7
Каолинитовая толща с органическим веществом и зернами кварца (обр.57)	-	-	-	-	1,96	13,0
Средние коэффициенты концентрации (без образца 57)	0,99	0,84	0,84	3,6	2,7	2,5

Свежее габбро, слабо орогови- ванное (обр.1, обн.5)	37,38	9,51	15,18	6,70	16,83	20,1	5,0	4,0	2855
Габбро выветрелое, довольно плотное, с прожилками ожелез- нения (обр.1, обн.3)	31,18	10,84	11,46	22,44	28,94	21,4	5,3	4,01	1830
Каолинизированное габбро, плотное (обр.1, обн.6)	41,88	7,94	17,17	5,39	10,52	26,2	1,89	13,89	3095
Габбро выветрелое, более рых- лое (обр.2, обн.3)	30,22	21,17	9,35	12,12	24,32	55,2	11,0	5,0	2327
Сильно выветрелое габбро, структура реликтовая, бурова- то-зеленого цвета (обр.4, обн.1)	27,44	15,37	9,99	24,55	33,75	70,0	<1,75	>20,7	1317
Сильно выветрелое габбро с сетью мелких железистых про- жилок, структура реликтовая (обр.5, обн.1)	27,54	15,44	19,06	16,05	25,90	72,0	<1,46	>21,4	1286
Глина яблочно-зеленого цвета, рыхлая. Структура реликтовая (обр.2, обн.1)	36,62	10,84	12,54	14,42	19,38	173,3	12,6	13,7	369
Глинистая порода яблочно-зеле- ного цвета, рыхлая, ожелезненная (обр.1, обн.1)	30,08	12,91	18,62	15,52	22,82	80,0	<1,02	>21,5	968
Каолинитовая порода белого цвета, с мелкими темными вклю- чениями первичных минералов (обр.1, обн.2)	40,84	8,47	29,54	2,93	4,17	70,38	6,23	11,3	725
Самая верхняя часть коры вы- ветривания, сложенная бесструк- турной глиной (обр.0, обн.1)	22,34	5,92	8,76	9,11	12,39	126,3	3,9	32,05	281

Таблица 33

Коэффициенты концентрации элементов  
в коре выветривания габбро

Зона, образец	$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$ обд.	Nb	Ta
Зона дезинтеграции (обр.1, обн.3)	0,85	1,1	0,7	1,7	1,1	1,1
Зона слабоглинистых продуктов выветрива- ния (обр.1, обн.6)	1,1	0,8	1,1	0,6	1,3	0,4
То же (обр.2, обн.3)	0,8	2,1	0,6	1,4	2,7	2,5
Зона структурных глин (обр.4, обн.1)	0,7	1,6	0,7	2,0	3,5	-
То же (обр.5, обн.1)	0,7	1,6	1,2	1,5	3,6	-
То же (обр.2, обн.1)	0,98	1,1	0,8	1,1	8,6	2,5
Зона глин, слабо сох- ранивших структуру исходной породы (обр.1, обн.2)	0,8	1,4	1,2	1,4	4,0	-
То же (обр.1, обн.2)	1,1	0,9	1,9	0,2	3,7	1,2
Зона бесструктурных глин и охры (?) (обр.0, обн.1)	0,6	0,6	0,6	0,7	6,3	0,8
Средние коэффициен- ты концентрации	0,8	1,2	0,99	1,2	3,1	1,4

Свежий метацикрит (обр.1)	58,40- 56,30	50,85	0,59	12,17	0,24	9,94	2,5	0,2	12,5	-	-	-	-	-
Кора выветривания метацикрита (обр.8)	51,00- 50,00	49,38	0,75	15,42	11,53	12,96	1,9	0,1	19	0,98	1,3	1,2	1,3	0,8
Прослой глинистого минерала белого цвета (обр.12)	48,00- 47,50	21,54	0,72	10,37	4,22	4,67	3,0	0,4	7,5	0,3	1,2	0,8	0,5	1,2
Кора выветривания красно-бурого цвета с включениями зеленого нонтронита (обр.15)		36,41	1,17	24,74	22,71	23,04	4,7	0,1	47	0,72	1,98	1,9	2,3	1,9
Глина из коры выветривания с включениями нонтронита (обр.17)	46,00- 45,00	54,02	1,0	15,25	13,51	13,86	10,7	1,2	8,9	1,1	1,7	1,2	1,4	4,2
Глина розовато-бурая, с обугленными растительными остатками (обр.19)	44,00- 43,00	-	1,52	-	-	-	23,3	1,3	18,1	-	2,6	-	-	9,4
Средние коэффициенты концентрации										0,8	1,7	1,3	1,7	2,5

## Содержание ниобия и тантала 1

Район, скважина	Возраст	Число образцов	Фациальные и климатические условия образования глин	TiO <sub>2</sub> , %
Валдай, опор.скв.	D <sub>3</sub> <sup>2</sup>	66	Континентальные, аридные	0,79
Котельнич, опор.скв.	D <sub>3</sub> <sup>2</sup>	29	Засоленная лагуна	0,33
Реджино, опор.скв.	D <sub>3</sub> <sup>2</sup>	5	То же	0,86
Поваровка, опор.скв.	D <sub>3</sub> <sup>2</sup>	17	" "	0,54
Шарья, опор.скв.	D <sub>3</sub> <sup>2</sup>	52	" "	0,42
Любим, опор.скв.	D <sub>3</sub> <sup>2</sup>	30	" "	0,35
р.Шуя, скв.6105	С <sub>1</sub> ясн.	21	Континентальные пестроцветные	1,04
Любятино, скв.6157	"	7	То же	1,16
Любони, скв.7283	"	3	Континентальные угленосные	1,12
Меглецы, скв.1427	"	9	То же	1,02
Торжок	"	6	Прибрежно-морские, гумидные	1,00
Москва, Орднск.скв.	"	16	То же	0,98
Ярцево, скв. 30	"	3	Континентальные, пестроцветные, гумидные	1,55
Сафоново-Дорогобуж., скв.10	"	13	Континентальные угленосные, гумидные	1,12
Вязьма, скв.1	"	3	Морские, гумидные	0,92
Максимовка, скв.351	"	3	То же	1,12
Ловаки, скв.98488	"	19	Континентальные пестроцветные, гумидные	0,79
Верхоушье, скв.110965	"	5	То же	1,43
Товарково, скв.98564	"	12	" "	0,92
Кимовск	"	4	Континентальные угленосные, гумидные	1,22
Пронск, скв.110203	"	7	То же	0,82
Сев.Малиновский участок, скв.99170	"	15	" "	1,12
Абакумово, скв.110212	"	9	Прибрежно-морские, гумидные	1,03
Среднее для аридных глин		199		0,55
Среднее для гумидных глин		155		1,08
Среднее для глин		354		0,94

Примечание: Данные по Ti, Al, Fe и C<sub>орг</sub> взяты из работы А.Б.Ронов и др. выполненных в лаборатории геохимии осадочных пород ГЕОХИ АН для подсчета отношений Zr/Nb в отдельных пробах, так и для

Таблица 35

глинах Русской платформы

$Al_2O_3$ , %	$Fe_2O_3$ , %	FeO, %	$CaO$ , %	$Nb \cdot 10^{-4}$ , %	$Ta \cdot 10^{-4}$ , %	Nb/Ta	Ti/Nb	Zr/Nb
14,32	6,38	0,40	0,09	9,6	1,2	8,0	489	20,1
9,13	2,54	0,98	0,76	14,5	0,2	72,0	131	9,3
14,15	5,59	1,00	0,05	15,8	2,8	5,6	321	13,7
10,86	3,61	1,08	0,86	9,9	0,5	19,8	322	8,7
8,29	3,11	0,93	0,42	17,2	0,2	86,0	145	6,6
7,05	2,95	0,87	1,00	13,1	0,3	43,6	160	-
24,90	6,32	0,41	0,79	13,8	3,1	4,4	442	25,0
18,00	1,86	0,26	0,60	17,2	3,2	5,4	395	23,0
22,27	0,97	0,72	1,23	18,6	3,1	6,0	355	6,8
13,05	8,81	0,34	0,16	17,9	2,6	6,9	336	-
14,77	3,80	1,12	0,58	14,7	2,3	6,4	400	-
15,47	2,99	0,82	0,86	10,8	1,2	9,0	537	-
21,32	5,23	1,21	0,50	23,0	3,2	7,1	395	-
20,76	3,18	1,00	2,45	17,5	3,0	5,8	377	-
21,95	1,19	1,86	6,05	15,8	2,3	6,9	342	-
19,58	2,46	1,93	1,64	13,8	2,4	5,7	479	-
27,88	5,20	0,49	2,05	19,6	2,8	7,0	240	16,2
24,58	2,76	1,25	9,91	59,7	3,6	16,6	141	-
23,05	2,91	0,68	0,32	17,6	1,6	11,0	307	-
17,10	0,07	0,71	7,94	22,6	1,4	16,1	314	-
19,62	1,75	0,31	6,25	15,4	2,6	5,9	316	15,3
18,72	3,72	1,19	0,24	17,9	1,3	13,8	335	-
19,21	2,13	2,69	1,47	25,9	1,1	23,3	235	11,3
10,63	4,03	0,87	0,53	13,3	0,9	14,8	248	12,3
20,13	3,26	1,00	2,50	20,1	2,4	8,4	328	16,3
17,65	3,46	0,96	2,01	18,3	2,0	9,1	306	14,2

/193/, а также дополнены данными нескольких анализов, СССР. Из этой же работы взяты анализы по цирконию на глины вообще.

Содержание ниобия и тантала в различных фракциях глин

Проба	Выход фракции (% от общ. веса проб)	TiO <sub>2</sub> , %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO, %	Nb · 10 <sup>-4</sup> , %	Ta · 10 <sup>-4</sup> , %	Nb/Ta	Ti/Nb	Zr/Nb	Zr/Ta
Лошаки, скв. 98488 (общая проба)	-	0,79	27,88	5,69	19,6	2,8	7,0	240	16,2	3,6
Алевропесчаная фракция (0,1-0,01 мм): аллофан, галлуазит, обломки пород, пирит, гидроокислы железа, циркон, рутил, сфен, анатаз, кварц	40,82	0,87	29,24	5,84	28,8	4,6	6,3	177	20,3	2,1
Пелитовая фракция (<0,001 мм): каолинит, гидрослюда, галлуазит и аллофан в виде примеси	30,08	0,62	28,36	4,67	35,6	1,5	23,6	104	6,6	5,2
Абакумово, скв. 110212 (общая проба)	-	1,03	19,21	4,82	25,9	1,1	23,3	235	11,3	3,6
Алевропесчаная фракция (0,1-0,01 мм): обломки пород, кварц, гидроокислы железа, пирит, циркон, рутил, анатаз	47,19	0,90	17,98	5,62	21,8	3,1	7,0	243	16,2	2,9
Пелитовая фракция (<0,001 мм): монтмориллонит, гидрослюда, каолинит и галлуазит в виде примеси	24,46	0,80	20,91	3,94	33,2	1,3	25,5	141	4,7	7,7

Примечание. Анализы Al, FeO, Ti и минералогический анализ фракций взяты из работы А.Е.Ронов и др./193/.

Таблица 37

Распределение ниобия по разрезу Кальвинского месторождения (Северный Урал)

Порода	Пределы содержания ниобия (%) и количество анализов
Пестроцветные и серые слоистые бокситы	0,0014-0,0021 (5)
Бокситы красные, слоистые:	
диаспоровые	0,0007-0,0014 (4)
бёмитовые	0,0021 (1)
Боксит конгломератовый	0,0003-0,0007 (2)
Надрудный известняк	0,0003 (1)

Таблица 38

Распределение ниобия в разновидностях боксита некоторых североуральских месторождений

Боксит	Месторождения		
	Кальвинское	Черемуховское	2-е Северное
Пестроцветный	0,0021	-	-
Порфировидный	0,0014	0,0014	-
Красный, каменистый	0,0021	0,0014	-
Красный, маркий	0,0014	0,0007	0,0014
Лимовидный	0,0014	-	0,0021

Примечание. Здесь и в таблицах, не содержащих указаний на количество анализов, представлены результаты анализа одного образца.



Таблица 39

Содержание ниобия и тантала в различных фракциях порфирита  
и боксита (Северный Урал)

Порода Фракция	Свежий порфирит		Слабо выветрелый порфирит		Красный яшмовидный боксит		Красный немаркий боксит	
	магнит- ная (ти- таномаг- нетит)	немаг- нитная	магнит- ная (ти- таномаг- нетит)	немагнит- ная	магнит- ная (ти- таномаг- нетит)	немагнит- ная	магнит- ная (ти- таномаг- нетит)	немагнит- ная
Nb, %	0,0008	0,0003	0,0012	0,0002	0,0011	0,0027	0,0021	0,001
Ta, %	0,00002	0,00007	<0,00004	0,00008	0,00003	0,00005	0,00014	0,00004
Nb/Ta	40	4,3	>30	2,5	36,8	>54	>15	>25

Таблица 40

Номер образ- ца	Порода	$Al_2O_3^x)$	$TiO_2^x)$	Nb	Ti/Nb
2004	Глина серая, с охристыми пятнами (глуб. 26,40-29,00 м)	24,58	1,6	0,007	134
2017	Светло-серая аллофан-гипситовая порода (глуб. 29,00-33,20 м)	40,40	0,005	0,0003 <sup>xx)</sup>	-
2021	Глина серая, песчаная (глуб. 33,20-34,80 м)	20	0,34	0,0014	14,3

x) Анализы выполнены А.А.Мигдисовым.

xx) Здесь приведен результат колориметрического определения, который был опубликован в нашей статье по ниобию в бокситах. Несколько позднее был проведен спектрохимический анализ этого образца, показавший, что содержание ниобия составляет  $0,3 \cdot 10^{-4}\%$ .

Таблица 4I

Распределение ниобия в коре выветривания и бокситах  
Высокопольского месторождения (Южная Украина)  
(обобщенные данные по скв. III23 и I4652)

Порода	Глубина взятия пробы, м	№ (%) и количество анализов	TiO <sub>2</sub> , %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
Амфиболит	83,0	0,0007 (1)	0,88	16,91
Бейделлит-монтморил- лонитовая порода	83,0-79,7	0,0007- 0,0014 (4)	1,08	21,16
Железисто-каолинито- вая порода	79,7-78,5 (низ интервала)	0,0028 (1)	1,39	30,22
Железисто-каолинито- вая порода с гиббси- том	79,7-78,5 (верх интервала)	0,0034 (3)	1,64	22,65
Бокситы:				
желтый с бобовинами	74,7-73,7	0,0041 (2)	-	-
железистый, каменистый	73,7-72,7 (низ интервала)	0,0028 (3)	-	-
сильно железистый	73,7-72,7	0,0007- 0,0014 (8)	-	-
Кавернозный железняк	73,7-72,7 (верх интервала)	0,0014 (2)	-	-

Таблица 42

Ниобий в бокситах СССР и некоторых зарубежных стран

Месторождение	Возраст	Материнские породы	Тектоническая структура	Породообразующий глиноземный минерал	Содержание (вес. %) и количество анализов
<b>В. Саяны</b>					
Боксонское	См	Кора выветривания ультраосновных и основных пород	Геосин-клираль	Диаспор, бемит	0,0014-0,0041 (7)
<b>Салаирские</b>					
Бердское	D <sub>2</sub>	То же	"	Диаспор	0,0003-0,0007 (2)
Обуховское	D <sub>2</sub>	" "	"	"	0,0021-(1)
Высокопольское (Юж. Украина)	I <sub>2</sub> -Сг <sub>1</sub> Pg	Основные, ультраосновные породы, актинолит-хлоритовые сланцы, гнейсы	Платформа	Гиббсит	0,0028-0,0041
<b>Енисейский край</b>					
Татарское	Сг, Pg	Амфиболиты, габбро, порфириты, хлоритовые сланцы	"	"	0,0007 (2)
Чульмо-Енисейские	Сг	То же	"	"	0,0028 (2)
Бахтинские	Сг	" "	"	"	0,0007-0,0014 (2)
Эндинское (Каменское)	Сг	" "	"	"	0,0028-0,0041 (4)
Северо-Онежское	"	Хлорито-амфиболитовые сланцы, диабазовые порфириты, базальты, глинистые породы	"	Бемит, гиббсит	0,0012-0,0026 (2)
<b>Казахстан</b>					
Западно-Убаганское	Сг	Основные эффузивы (базальты, диабазовые порфириты)	Платформа	Гиббсит	0,0014-0,0021 (2)
Краснооктябрьское	Сг	То же	"	"	0,0007-0,0014 (6)
<b>Уральские</b>					
Айлинское	D	Основные эффузивы (базальты, диабазовые порфириты)	Геосин-клираль	Диаспор, бемит	0,0041 (1)

Продолжение таблицы 42

I	2	3	4	5	6
Межевой Лог	D				0,002I- 0,0055 (4)
Пашийско- Чусовские	D				0,002I- 0,0055 (3)
СУЪР	D				0,0007- 0,004I (22)
<u>Средняя Азия</u>					
Кайракское	T <sub>3</sub> -I <sub>1</sub>	Аргиллиты, порфи- риты	Плат- форма	Диаспор	0,002I- 0,0034 (3)
Майли-Су	T <sub>3</sub> -I <sub>1</sub>	Возможно, граниты	"	"	0,004I- 0,007 (2)
Амьнгельды (Казахстан)	Pg	Гидроалюидные глинистые сланцы	Плат- форма	Гиббсит	0,002I- 0,0083 (5)
Тиман	C <sub>1</sub>	Материнские поро- ды неизвестны	Плат- форма	Бемит	0,005- 0,006 (2)
Подмосковный бассейн (южное крыло)	C	То же	"	Гиббсит, аллофан	0,0003 (I)
<u>Венгрия</u>					
Халимба	Cg			Бемит	0,0028- 0,0055 (2)
Пилишанто	Cg	Материнские породы неизвестны, доруд- ный фундамент - из-	Гео- син- кли-	"	0,0028 (I)
Гант	Cg	вестняки, доломиты	наль	Гиббсит и бемит	0,004I (I)
Надьхаршань	Cg			Бемит и диаспор	0,006 (I)
<u>Франция</u>					
Бо	Cg	Материнские породы неизвестны, доруд- ный фундамент - из-	Гео- син- кли-	Диаспор	0,0045- 0,010 (2)
		вестняки, доломиты	наль		

Таблица 43

Содержание тантала, ниобия и титана в бокситах

Номер образца	Описание образца, месторождение	TiO <sub>2</sub> , %	Nb · 10 <sup>-4</sup> , %	Ta · 10 <sup>-4</sup> , %	Nb/Ta
-	Боксит красный. Боксонское месторождение	2,56	38,6	<0,4	>96
I	Боксит черный, плотный, с прожилками пирита. Обуховское месторождение. Салаирский край	2,16	26,7	2,7	9,9
-	Боксит красный, железистый. Высокопольское месторождение. Южная Украина	0,84	7,0	1,5	4,7
-	Гиббситовое стяжение. Там же	<0,005	4,5	1,1	4,1
-	Боксит красный, каменистый, железистый, с бобовинами. Бахтинское месторождение. Енисейский край	n/o	13,1	0,5	26,0
202	Боксит. Ивановка. Там же	3,92	6,9	<0,5	>12
052I	Боксит бобовый. Киргитей. Там же	3,29	40,0	<0,5	>80
I62/58	Бокситовая порода. Эндиинское месторождение. Там же	4,88	28,6	4,9	5,8
-	Боксит красный. Беловодская залежь. Северо-Онежское месторождение	1,28	26,1	1,6	16,3
2	Надрудная каолинит-бобовая порода. Там же	1,5	12,2	1,6	7,6
I8	Боксит светло-розовый, мелкоорекчиевидный. Там же	1,37	14,6	<0,4	>31
I	Боксит плотный, бобового строения. Западно-Убаганское месторождение. Казахстан	n/o	39,3	6,8	3,6
I	Боксит каменистый, выветрелый, сидеритизированный. Краснооктябрьское месторождение. Казахстан	1,61	10,9	2,2	4,9
2I7	Боксит серый, бобовый, пиритизированный. Межевой Лог. Урал	2,82	27,5	3,4	8,1

Продолжение таблицы 43

I	2	3	4	5	6
386	Боксит темно-бурый, яшмовидный. Там же	3,80	34,5	6,5	5,3
86/59	Аллит серый. Пашийско-Чусовское месторождение. Урал	2,81	37,9	3,7	10,2
1316	Боксит шоколадно-красный, плотный, яшмовидный. Второе Северное месторождение. СУБР	13,16	16,6	0,5	33
1320	Боксит темно-серый, плотный, порфиридный. Черемуховское месторождение. СУБР	4,25	15,2	<0,5	>30
131	Боксит корковый. Черемуховское месторождение. СУБР	2,57	29,0	<0,8	>36
134	Боксит конгломератовидный. Там же	1,14	12,4	<0,4	>30
-	Боксит красный. Там же	1,35	41,7	5,7	7,3
1319	Боксит красный, каменистый, мелкогалечникового строения. Там же	1,02	13,8	0,9	15,3
1318	Боксит каменистый, мелкогалечникового строения, выветрелый. Кальинское месторождение. СУБР	2,09	15,2	<0,5	>30
1003	Боксит зеленый. Там же	н/о	13,8	<0,4	>34
276/47	Боксит. Кайракское месторождение. Средняя Азия	1,90	16,6	1,6	10,3
2	Боксит розоватого цвета, глиноподобный, местами углистый. Майли-Су, Средняя Азия	5,74	60,7	<0,7	>86,7
221/51	Боксит мелкобобовый, каменистый, бурого цвета. Амангельдинское месторождение. Казахстан	2,0	69,0	12,4	5,5
97/50	Боксит глиноподобный. Там же	5,13	91,8	27,8	3,3
-	Боксит. Губское месторождение. Тихвин	1,75	48,2	1,8	26,7
9	Подбокситовая пестроцветная глина. Там же	1,50	17,9	4,3	4,2
II	Смаллит с бобовинами, нижняя часть бокситового пласта. Там же	2,10	22,4	5,2	4,3

Продолжение таблицы 43

1	2	3	4	5	6
12	Бокситовая порода кирпично-красного цвета. Там же	1,65	24,9	5,2	4,8
24	Бокситовая порода из верхней части рудного пласта. Там же	1,71	19,4	4,6	4,2
522	Боксит. Тиман	1,46	42,8	3,0	14,2
2017- 2019	Гиббсит-аллофановая порода. Подмосковский бассейн, южное крыло	0,005	0,3	0,2	0,15
9	Боксит красный. Пилиш-сайто, Венгрия	1,59	22,1	3,8	5,8
6	Боксит красный. Гаят, Венгрия	1,59	22,1	3,8	5,8
6	Боксит красный. Халимба, Венгрия	3,25	42,8	6,6	6,5
11	Боксит красный. Надьхаршань, Венгрия	2,26	55,2	6,2	8,9
1	Боксит. Бо, Франция	2,78	75,9	<0,5	>13,1
2	Железистый боксит. Бо, Франция	1,25	45,5	н/о	10,75



Таблица 44

Распределение ниобия и тантала в гидроситовом боксите  
(Высокопольское месторождение)

	Выход фракции, %	$Al_2O_3$ , %	$Fe_2O_3$ , % (сумма)	$TiO_2$ , %	$Nb \cdot 10^{-4}$ , %	$Ta \cdot 10^{-4}$ , %	Nb/Ta	Ti/Nb
Боксит красный	-	38,08	33,58	0,84	7,0	1,5	4,6	700
Солянокислая вытяжка	58,9	30,35	33,75	0,18	5,0	0,8	6,2	220
Остаток после выщелачивания	41,1	43,57	9,93	1,65	10,0	1,6	6,2	970
Легкая фракция (уд.вес меньше 3,17-3,19)	-	40,10	5,91	1,69	10,0	Не опр.	-	1000

Распределение ниобия и тантала в гиббситовом

№ пробы	Анализируемый материал	Минералогический состав	SiO <sub>2</sub> , %
2098	Боксит (валовая проба)	Гиббсит, каолинит, маггемит. В незначительных количествах магнетит, корунд, рутил, циркон, офеи и т.д.	2,35
2098-М	Магнитная фракция	Магнетит, маггемит, примеси немагнитных окислов и гидроксидов железа	2,09
2100-Н	Немагнитная фракция	Гиббсит, каолинит, окислы и гидроксиды железа, корунд и т.д.	2,82
2098-НЛ	Легкая фракция немагнитной части	Гиббсит, каолинит	2,03
2191	Боксит каменный, обломочно-бобовой структуры (валовая проба)	Состав см. 2098	5,72
2192-Н	Немагнитная фракция валовой пробы	Гиббсит, каолинит, корунд, окислы и гидроксиды Fe и т.д.	6,20
	<u>Магнитная фракция</u>		
2193-ТМ	Тяжелая магнитная фракция (уд.вес 2,8-2,9)	Магнетит, маггемит	3,68
2193	Легкая магнитная фракция	Примесь к магнитной части немагнитных окислов и гидроксидов железа (гематита и т.д.)	6,50
2194	Бобовины и обломки	Отличаются от цемента большим количеством маггемита и корунда	4,88

Таблица 45

боксите (Анмолинские месторождения)

$TiO_2$ , %	$Al_2O_3$ , %	$Fe_2O_3$ , %	$FeO$ , %	п.п.п.	$Nb \cdot 10^{-4}$ , %	$Ta \cdot 10^{-4}$ , %	Nb/Ta	Ti/Nb
1,60	50,74	20,21	0,33	25,65	15,0	1,2	12,5	627
1,90	45,33	25,08	0,33	22,98	8,0	2,3	3,5	1400
1,60	44,24	25,66	0,36	22,28	10,0	3,0	3,3	940
1,25	46,25	10,27	3,46	35,44	12,0	0,5	24,0	617
1,6	47,64	21,70	0,25	23,06	14,0	0,4	35,0	678
1,1	46,20	22,03	0,25	24,33	8,0	0,7	11,4	812,5
1,9	40,04	14,07	0,71	10,38	9,0	2,0	4,5	1244
1,4	46,20	21,07	0,35	23,77	13,0	0,5	26,0	639
1,8	43,42	31,15	0,56	17,47	15,0	0,5	30,0	640

Таблица 46

Распределение ниобия и тантала в бемит-гиббситовом боксите  
(Губское месторождение)

	Выход фракции, %	$Al_2O_3$ , %	$Fe_2O_3$ , %	$TiO_2$ , %	$Nb \cdot 10^{-4}$ , %	$Ta \cdot 10^{-4}$ , %	Nb/Ta	Ti/Nb
Боксит	-	38,88	21,17	1,75	48,0	1,6	30	214
Солянокислая вытяжка	21,83	15,46	13,0	0,08	117,0	40,0	2,9	4,2
Остаток после выщелачивания	78,17	61,22	3,21	1,82	26,0	0,8	32	415
Легкая фракция (уд.вес менее 3,17-3,19)	-	63,17	2,19	2,04	41,0	7,0	5,8	293

Распределение ниобия и тантала в бемитовом боксите  
(Беловодская залежь, Северо-Онежское месторождение)

	Выход фракции, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	TiO <sub>2</sub> , %	Nb · 10 <sup>-4</sup> , %	Ta · 10 <sup>-4</sup> , %	Nb/Ta	Ti/Nb
Боксит красный	-	63,73	4,09	1,28	26,0	1,6	16,2	284
Солянокислая вытяжка	23,68	29,22	2,35	0,04	56,0	3,2	17,1	4,4
Остаток после выщелачивания	76,32	59,74	3,83	0,88	14,0	0,8	17,5	371
Легкая фракция (уд.вес менее 3,17-3,19)	-	59,73	2,63	1,54	13,0	3,2	4,0	681

Распределение ниобия и тантала в диаспоровом боксите

Таблица 48

Выход фракции, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (сумма)	TiO <sub>2</sub> , %	Nb · 10 <sup>-4</sup> , %	Ta · 10 <sup>-4</sup> , %	Nb/Ta	Ti/Nb	
Боксит красный	-	61,10	18,25	1,35	41,0	6,0	6,8	193
Солянокислая вытяжка	22,57	13,12	16,75	0,34	70,0	8,0	8,7	28
Остаток после выщелачивания	77,43	62,51	12,77	1,27	30,0	5,0	6,0	250
Легкая фракция (уд.вес менее 3,17-3,19)	-	73,75	3,82	1,68	21,0	6,2	3,4	471

## Ниобий и тантал в некоторых продуктах переработки бокситов

Продукт	SiO <sub>2</sub> , %	TiO <sub>2</sub> , %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	п. п. п.	Nb·10 <sup>-4</sup> , %	Ta·10 <sup>-4</sup> , %	Nb/Ta	Ti/Nb
Боксит	14,7	не опр.	43,5	23,0	13,4	16,0	3,0	5,3	-
Белый шлам (нерастворимый алюмосиликат)	20,0	0,32	29,8	3,1	9,5	6,0	0,2	30,0	317
Отвальный (красный) шлам	16,1	2,29	10,5	23,7	9,5	51,0	6,0	8,3	245

## Содержание ниобия и тантала 1

Местоположение разреза	Возраст	Свита	№ средних проб	Число образцов	$\text{TiO}_2$ , %
				Морские и	
Окуз-Булак (Кардж)	Баррем-апт	f <sub>1</sub>	2	47	0,77
	"	l	1	21	0,80
	"	d	5	15	0,67
	Валанжин-готерив	b	3	29	0,69
	"	a	6	9	0,59
Ширкент	Сеноман	k <sub>2</sub>	9	2	0,48
	Альб	k <sub>1</sub>	8	25	0,70
	"	j	10	26	0,59
	"	i	7	25	0,78
	"	h	II	3	0,85
	Верхний готерив-апт	f <sub>2</sub>	13	15	0,57
Каракуз	Альб	h	30	4	0,75
	"	g	29	7	0,84
	Баррем-апт	f <sub>1</sub>	32	21	0,54
	"	e	33	27	0,59
	"	d	34	18	0,58
	Валанжин-готерив	b	35	31	0,66
Обихик	"	c	36	15	0,43
	"	c	38	5	0,45
	"	b	39	12	0,43
	"	a	40	6	0,39
Каратаг	Альб	j	42	21	0,55
	Баррем-апт	f <sub>1</sub>	44	8	0,43
	"	d	43	14	0,38



Таблица 50

глинах Таджикской депрессии

$Al_2O_3$ , %	$Fe_2O_3$ , %	$FeO$ , %	$K_2O$ , %	$CO_{opr}$ , %	$Nb \cdot 10^{-4}$ , %	$Ta \cdot 10^{-4}$ , %	$Zr \cdot 10^{-2}$ , %	$Nb/Ta$	$Ta/Nb$	$Zr/Nb$
прибрежно-морские										
13,55	3,48	2,15	3,30	0,11	2,00	2,00	3,4	1,0	2310	170
14,39	3,09	2,48	3,70	0,14	0,16	0,16	2,3	1,0	30000	1438
11,98	2,95	1,91	2,50	0,20	2,00	2,00	3,2	1,0	3010	160
14,46	3,83	1,61	3,40	0,12	3,20	3,20	4,1	1,0	1600	128
12,98	3,02	1,44	2,60	0,07	8,00	8,00	2,5	1,0	440	31
9,63	2,19	0,83	1,35	0,05	1,00	2,20	1,8	0,4	2880	180
11,13	3,66	1,19	2,20	0,38	0,25	1,50	2,5	0,6	16800	1000
14,46	2,75	1,86	2,75	0,38	8,00	1,10	3,0	7,3	442	38
16,45	4,98	1,07	2,90	0,21	0,50	1,20	2,9	0,4	9260	580
17,81	2,10	2,91	3,10	0,59	8,00	1,00	4,0	8,0	638	50
16,21	5,01	1,59	3,00	0,53	4,00	1,20	1,8	3,3	855	45
18,45	3,18	2,15	3,40	0,48	0,80	2,40	2,7	0,8	5625	337
18,75	2,45	2,44	3,10	0,85	2,20	1,40	2,4	1,5	2300	109
19,94	4,42	1,22	2,70	0,08	1,00	1,40	2,0	0,7	3240	200
14,71	4,27	1,72	3,25	0,14	0,56	1,10	2,3	0,5	6321	410
19,41	0,96	1,86	3,05	0,13	4,00	1,50	2,2	2,7	870	55
13,97	2,98	1,72	3,55	0,05	4,00	1,60	1,9	2,5	990	48
14,21	2,66	2,15	3,55	0,06	4,60	1,60	2,1	2,9	300	46
13,30	2,73	1,58	2,25	0,05	1,00	1,70	1,8	0,6	10312	531
14,56	3,09	1,87	2,80	0,07	4,20	1,70	2,2	2,5	712	56
12,18	2,12	1,44	2,20	0,11	0,90	1,50	3,4	0,6	690	95
15,20	6,03	1,58	2,65	0,16	0,32	1,50	1,7	0,2	10312	531
17,96	3,81	1,58	3,30	0,08	2,00	1,50	1,9	1,3	690	95
10,36	1,74	2,15	2,70	0,07	3,20	1,50	1,8	2,1	712	56

1	2	3	4	5
			Существенно	
лауз	Валанжин-готерив	Альмурадская	147	13
	Готерив-баррем	Кызылташская	148	1
Хандиза	Верхний альб	Акапчигай-Ширабадская	149	3
	Средний альб	Бабатагская	150	4
	Нижний альб	Каракузская	151	5
	Баррем-апт	Калигрекская	152	6
	"	Окузбулакская	153	7
	Готерив-баррем	Кызылташская	154	3
	Валанжин-готерив	Карабиль-Альмурадская	155	11
Ходжа-Алишо	Альб	Верхнелятобанская	162	9
	"	Нижнелятобанская	161	22
	"	Мингбатманская	160	1
	Апт-альб	Каракузская	159	1
	Баррем	Нижнеобигармская	158	5
	Баррем-готерив	Кызылташская	157	2
	"	Нижнеяванская	156	12
Ровика	Апт-альб	Сары-Хасорская	200	7
	Готерив-баррем	Кызыл-Ташская	199	2
	Готерив	Вахшская	198	1
	Берриас	Карабильская верхняя	197	1
	"	Карабильская нижняя	196	1
	Среднее для морских и прибрежно-морских глин			406
	Среднее для континентальных глин			117
	Среднее для арктических глин			523

Продолжение таблицы 50

6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
КОНТИНЕНТАЛЬНЫЕ											
0,73	11,32	2,97	1,31	2,70	не опр.	4,3	1,2	7,1	3,6	1019	165
0,11	11,31	0,83	2,59	2,50	не опр.	3,2	1,8	7,0	1,8	206	216
0,94	16,83	5,69	1,37	2,45	не опр.	0,5	2,1	2,2	0,21	11280	440
1,04	18,37	5,84	1,05	2,25	не опр.	0,4	2,4	3,0	0,17	15600	750
0,85	18,13	3,68	2,25	1,75	не опр.	1,2	1,4	1,2	0,89	4250	100
0,86	14,82	4,26	1,17	1,95	не опр.	2,0	1,4	3,2	1,13	2830	160
0,77	12,00	2,16	1,21	1,65	не опр.	1,2	1,2	3,0	1,00	3830	230
0,75	12,10	3,34	0,79	1,95	не опр.	1,2	1,3	2,6	0,92	3750	216
0,78	17,03	0,79	0,49	2,10	не опр.	1,0	1,1	2,0	0,98	4680	200
0,41	17,33	2,71	2,50	3,00	не опр.	0,6	1,2	1,2	0,50	4100	700
0,22	11,14	1,58	3,12	2,25	не опр.	1,0	3,5	3,5	0,30	1320	350
0,54	19,18	1,67	1,72	3,30	не опр.	4,0	1,7	3,0	2,55	810	78
0,44	17,84	2,43	2,15	2,90	не опр.	0,9	1,4	2,5	0,64	2335	277
0,42	20,90	5,01	2,86	3,55	не опр.	1,4	1,7	2,4	0,82	1800	171
0,90	8,88	1,40	1,20	1,00	не опр.	2,0	1,6	7,2	1,75	2700	360
0,37	14,81	3,27	1,40	1,30	не опр.	3,2	1,6	2,6	2,00	694	80
0,86	16,92	3,25	1,06	3,00	не опр.	2,5	2,0	7,2	1,25	2064	288
0,92	21,55	6,02	0,79	3,80	не опр.	2,5	1,2	6,2	2,08	2208	340
0,69	13,97	3,49	0,61	2,00	не опр.	3,2	1,7	8,0	1,89	1286	188
0,86	17,01	4,57	1,08	2,70	не опр.	1,2	1,1	6,3	1,06	4300	523
0,51	10,92	2,38	0,64	1,70	не опр.	3,5	1,6	3,0	2,19	874	81
0,60	14,83	3,23	1,78	2,89		2,74	1,83	2,50	1,81	460	266
0,66	15,35	3,21	1,48	2,37		1,95	1,63	4,07	1,30	346	278
0,63	15,08	3,22	1,64	2,65		2,40	1,74	3,23	1,57	406	281

Таблица 51

Коэффициенты корреляции по /226/

Элемент	Ta	Zr	Ti	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Nb	0,111	0,155	-0,200	-0,200	-0,155	0,155
Ta		0,244	-0,022	0,070	-0,070	-0,299

Таблица 52

Информационные коэффициенты корреляции по /227/

Элемент	Ta	Zr	Ti	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Nb	0,586	0,771	0,734	0,766	0,608	0,618
Ta		0,543	0,655	0,462	0,596	0,460

Таблица 53

Величины 2 (H<sub>1</sub> : H<sub>2</sub>) по /228/

Элемент	Ta	Zr	Ti	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Nb	3,86	4,72	7,15	7,29	6,69	6,48
Ta		3,81	6,27	5,47	5,20	5,32

Таблица 54

Частные коэффициенты корреляции

	Zr	Ti	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Nb/Ta	0,663	0,551	0,650	0,400	0,472
Ta/Nb	0,175	0,409	0,200	0,370	0,156

Таблица 55

Многоядерные комплексные соединения, образуемые  
элементами-гидролизатами

М	М (A <sub>t</sub> M) <sub>n</sub>	Работа
Be <sup>+2</sup>	Be(OBe) <sub>4</sub> <sup>+2</sup> ; Be <sub>n</sub> (OH) <sub>n</sub> <sup>+n</sup>	/236-238/
Al <sup>+3</sup>	Кислая область: Al <sub>6</sub> (OH) <sub>15</sub> <sup>+3</sup> Щелочная область: Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + Al(OH) <sub>3</sub>	/239, 240/
Ga <sup>+3</sup>	Вероятно, аналогично Al <sup>+3</sup>	/241/
Fe <sup>+3</sup>	/Fe <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>+3</sup> ; Fe/(OH) <sub>2</sub> Fe/ <sub>n</sub> <sup>+n+3</sup>	/242, 243/
Sc <sup>+3</sup>	Sc((OH) <sub>2</sub> Sc) <sub>n</sub> <sup>+(3+n)</sup>	/244/
Ti <sup>+4</sup>	Ti(O <sup>0</sup> <sub>OH</sub> Ti) <sub>n</sub> <sup>+(n+4)</sup>	/245/
Zr <sup>+4</sup> ; Hf <sup>+4</sup>	M(OM) <sub>n</sub> <sup>+(n+1)</sup>	/233/
Th <sup>+4</sup>	Th((OH) <sub>3</sub> Th) <sub>n</sub> <sup>n+4</sup>	/246, 247/
U <sup>+4</sup>	U(O <sup>0</sup> <sub>OH</sub> U) <sub>n</sub> <sup>n+4</sup>	/248/
Ce <sup>+4</sup>	Ce <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>+12</sup>	/234/
V <sup>+5</sup>	VO <sub>2</sub> ((OH) <sub>t</sub> (VO <sub>2</sub> )) <sub>n</sub>	/249/
Nb <sup>+5</sup> ; Ta <sup>+5</sup>	MO <sub>2</sub> ((OH) <sub>t</sub> (MO <sub>2</sub> )) <sub>n</sub>	/4, 37/ <sup>x</sup>
U <sup>+6</sup>	UO <sub>2</sub> (( <sup>0</sup> <sub>O</sub> (OH) <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ) <sup>+2</sup>	/250/

<sup>x</sup> Полимеризация доказана авторами указанных работ.  
Формула комплекса выведена по аналогии с v+5

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, В. И. Константинов. Тантал и ниобий. М., Металлургиздат, (1959), 8.
2. К. Ранкама. Изотопы в геологии. М., ИЛ, (1956), 325.
3. L. Guill. Z. anorg. Chem., 208, (1932), 257.
4. И. П. Алимарин. Теоретические основы аналитической химии ниобия и тантала и новые методы их определения. Автореф. докт. дисс., М., ВИМС, 1949.
5. R. E. Elson. Jour. Amer. Chem. Soc., v. 75, (1953), 4193.
6. А. В. Лапицкий, Ю. П. Симанов, Е. П. Артамонова. ЖНХ, т. 2, вып. 1, (1957), 8.
7. А. И. Алямовский, Г. П. Швейкин, Э. Б. Гельд. ЖНХ, т. 3, вып. 2, (1958), 2437—2444.
8. О. М. Шубникова. Минералы СССР, М.—Л., т. 1. 1940.
9. К. Ранкама. Bull. de la Commission Geologique de Finlande. Helsinki. (1944), 133.
10. В. И. Спицын, Н. А. Преображенский. ЖНХ, 10, (1940), 785.
11. K. Huber, J. Vaupok. Chimia, 15, N 6, (1961), 365—366.
12. Г. С. Савченко, И. В. Тананаев. ЖНХ, т. 19, № 10—11, 1946.
13. W. R. Schoeller. The analytical Chemistry of Tantalum and Niobium, London, 1937.
14. Г. А. Меерсон, Г. А. Зверев, И. М. Зубкова. Цветные металлы, 8, 97, 1939.
15. А. В. Лапицкий, Л. Н. Шишкина, М. А. Пчелкина и Б. А. Степанов. ЖОХ, т. 25, вып. 10, (1955), 1862.
16. А. В. Лапицкий, Б. А. Степанов и М. А. Пчелкина. ЖОХ, т. 25, вып. 10, (1955), 1866.
17. А. В. Лапицкий, Б. Д. Небылицын. Вестник МГУ, № 2, сер. IV, «Геология», (1961), 70.
18. Д. Нишанов. Изучение некоторых водных танталатов и ниобатов. Автореф. канд. дисс., МГУ, 1957.
19. И. П. Алимарин и Т. А. Бурова. ЖПХ, т. 18, вып. 6, 1945.
20. Д. И. Курбатов и Н. В. Деменев. ЖПХ, т. 29, вып. 11, (1956), 1747.
21. R. V. Nahn and C. L. Burros. Analit. Chem., 23, N 11, 1951.
22. А. П. Штин. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 7, 1958.
23. Я. Г. Горощенко. ЖНХ, т. 1, вып. 5, 1956.
24. Я. Г. Горощенко, А. И. Андреева и А. Г. Бабкин. ЖПХ, № 8, 1959, 32.
25. Я. Г. Горощенко. Химия ниобия и тантала. Киев, Изд-во АН УССР, 1965.
26. N. R. Srinivasan. Proc. Indian Acad. Sci., 34, 1950, 194.
27. Л. Г. Власов, А. В. Лапицкий, М. А. Салимов, Б. В. Стрижков. ЖНХ, вып. 11, (1962), 2534.

28. Б. В. Птицын, Л. Н. Шеронов. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 9, 1961.
29. Л. Г. Власов, А. В. Лапицкий. ЖНХ, т. 6, вып. 6, (1961), 1418.
30. Н. А. Тютинна, В. Б. Алесковский. Тр. ИМГРЭ, вып. 7, (1961), 83.
31. F. Fairbrother and J. V. Taylor. J. Chem. Soc., N 12, (1956), 4946.
32. А. К. Бабко, В. В. Лукачина. Укр. хим. ж., т. 24, вып. 6, (1961), 794.
33. R. E. Reeves and A. Blouin. J. Am. Chem. Soc., 76, N 20, (1954), 5233.
34. G. Lungren. Arkiv fur Kemi, Bd. 10, Hf. 5, (1957), 397.
35. В. М. Коликов. ЖПХ, т. 34, вып. 2, (1961), 248; т. 34, вып. 3, (1961), 512.
36. S. Nietanen. Acta Chem. Scand., 8, (1956), 1626.
37. Г. И. Гридчина. Изучение состояния в растворах некоторых элементов подгрупп титана и ванадия методом диализа. Автореф. канд. дисс., Киев, 1962.
38. И. П. Алимарин, О. М. Петрухин. ЖНХ, т. 7, вып. 2, (1962), 401.
39. С. И. Соловьев, Е. И. Крылов и В. Ф. Дегтярев. ЖОХ, т. 25, вып. 4, 1955.
40. J. H. Kanzelmeyer, J. Ryan and H. Freund. Journ. Am. Chem. Soc., v. 78, N 13, (1956), 3020.
41. Н. А. Тютинна. Исследование состояния ниобия в природных водах и разработка методов анализа при гидро- и биогеохимических поисках. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1961.
42. K. Rankama. Ann. Acad. Sc. Fennic. Saria A, 111, 13, 1948.
43. В. П. Парамонова, С. А. Бартевев. ЖНХ, т. 3, вып. 1, (1958), 74.
44. J. Shubert, E. E. Conn. Nucleonics, 4, (1949), 6.
45. А. П. Ратнер, З. Н. Симоняк. Сб. работ по радиохимии. Л., Изд-во ЛГУ, (1955), 17.
46. И. Е. Старик и П. А. Скульский. Радиохимия, т. 1, № 1, 1959.
47. Ю. А. Чернихов и В. Г. Горюшина. Зав. лаб., т. 11, вып. 10, (1945), 875.
48. Анализ минерального сырья. Л., Госхимиздат, (1959), 647.
49. В. Г. Щербаков и З. К. Стегендо. Зав. лаб., т. 26, № 2, (1960), 139.
50. Hall и Smith. J. Am. Chem. Soc., 27, (1905), 1389.
51. В. Р. Шеллер и А. Р. Поуэлл. Анализ минералов и руд редких элементов. М., Госгеолтехиздат, (1962), 237.
52. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу, М., «Химия», (1957), 607.
53. W. Schoeller и E. Waterhouse. Analyst., 8, (1928), 630, 467.
54. Р. Аткинсон и др. Аналитическая химия ниобия и тантала. Сб. переводных статей, ч. 2, 1956.
55. W. Schoeller и E. Waterhouse. Analyst., (1935), 710, 284.
56. А. Е. Ферсман. Избр. тр., т. 5, М., Изд-во АН СССР, (1959), 203.
57. Н. Г. Клименко и В. С. Сырокомский. Зав. лаб., т. 8, № 9, (1947), 1029, 1035.
58. G. Jander, H. Schula. Zeit. f. anorg. Chem., 93, (1932), 193.
59. А. В. Лапицкий, Ю. П. Симаиов, К. Н. Семенов, Е. И. Ярембаш. Вестник МГУ, № 3, (1954), 85—89.
60. А. А. Мамбетов. Азербайдж. хим. ж., № 2, (1959), 93.

61. А. А. Мамбетов и Н. П. Постоцкая. *Азербайдж. хим. ж.*, № 3, (1959), 77.
62. Ю. П. Симанов, А. В. Лапицкий, Е. П. Артамонова. *Вестник МГУ*, № 9, (1954), 109—112.
63. А. В. Лапицкий, Л. А. Поспелова, Е. П. Артамонова. *ЖНХ*, т. I, вып. 4, 1956.
64. Типы месторождений редких элементов. В сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 14, М., Госгеолтехиздат, ВИМС, (1961), 79.
65. Редкоземельные элементы и их месторождения. В сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 3, ВИМС, М., Госгеолтехиздат, 1959.
66. Г. П. Барсанов. *Тр. Минерал. музея АН СССР*, вып. 8, 3, 1957.
67. L. H. Ahrens. *Geochem. et Cosmoch. Acta*, v. 2, N 2, (1956), 155—169.
68. L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.* 49, (1927), 763.
69. G. von Hevesy, E. Alexander and K. Wirstlin. *Zeitscher. anorg. allgem. Chem.*, v. 181, (1929), 95—100.
70. W. Kunitz. *Neues Jahrb. Mineral. Geol., Beilage*, Bd. 70, Abt A, H3, (1936), 385—466.
71. П. Г. Пантелеев. *Изв. АН СССР, сер. геол.*, № 5—6, (1938), 827—836.
72. N. Fleisher, K. J. Murata, J. D. Fletcher and P. F. Narten. *Geochemical association of niobium (columbium) and titanium and its geological and economic Significance*, Geol. Survey, circular 225, Washington, 1952.
73. И. Б. Боровский и М. А. Блохин. *Изв. АН СССР, сер. геол.*, № 5, (1937), 929—936.
74. V. C. Fruecklund, Jr. R. S. Harner and E. P. Kaiser. *Geol. Survey. Bulletin*, 1015-B, Washington, 1954.
75. А. А. Кухаренко, В. И. Скрижинская, Э. Е. Вайнштейн, М. М. Кахана. *Зап. Всесоюзн. минер. общ-ва*, ч. 90, вып. 2, (1961), 172.
76. М. В. Кузьменко. *Тр. ИМГРЭ АН СССР*, вып. 3, (1959), 3.
77. Е. Б. Знаменский, Л. М. Родионова и М. М. Кахана. *Геохимия*, № 3, (1957), 222.
78. В. И. Герасимовский. *Тр. Ин-та геол. н. АН СССР*, вып. 39, *Минерал.-геохим. сер.*, № 8, 1940.
79. F. L. Hess and R. C. Wells. *Amer. J. Sci*, 5th ser., 31, (1911), 432—442.
80. A. V. Edwards. *Australasien Inst. Min metall. Proc.*, 120, 1940.
81. G. T. Prior and F. Zambonini. *Mineralog. Mag.*, v. 15, (1908), 78—89.
82. Н. Е. Залашкова, Г. А. Сидоренко. *Тр. ИМГРЭ АН СССР*, вып. 4, 1960.
83. А. А. Ситнин и Т. Н. Леонова. *ДАН СССР*, т. 137, № 3, (1961), 685.
84. Е. И. Семенов. *Тр. ИМГРЭ АН СССР*, вып. 1, (1957), 41—59.
85. Ю. С. Слепнев, Г. Б. Мелентьев. *Геохимия*, № 3, (1962), 280.
86. Н. Е. Сергеева. *Вестник МГУ*, № 4, сер. 4, *Геология*, (1960), 29.
87. Л. Ф. Борисенко, Н. В. Лизунов. *Геохимия*, № 6, (1958), 582.
88. Н. И. Забавникова. *Геохимия*, № 3, (1957), 226.
89. T. G. Sahama. *Comm. Geol. Finlande Bull.*, 138, (1949), 88—120.
90. Е. Б. Знаменский, В. В. Конусова, И. А. Кринберг, Э. И. Пополитов, К. Ф. Флерова, В. Д. Цыханский. *Геохимия*, № 9, (1962), 800.



91. В. И. Герасимовский, В. А. Венкина. *Геохимия*, № 8, (1960), 697.
92. М. В. Кузьменко. *ДАН СССР*, т. 140, № 6, (1961), 1411.
93. Г. Л. Одикадзе. *Геохимия*, № 4, (1958), 380.
94. Е. Б. Знаменский. Автореф. канд. дисс., М., 1957.
95. В. В. Щербина. *ДАН СССР*, т. 85, № 4, 1962.
96. J. H. L. Vogt. *Z. prakt. Geol.*, 324, 1898.
97. F. W. Clark, H. S. Washington. *Nat. Acad. Sci. Proc.*, 8, 112, 1922.
98. F. W. Clark, H. S. Washington. *US Geolog. Survey, Prof. paper*, 127, 1924.
99. В. И. Вернадский. *Очерки геохимии*. Избр. соч., Изд-во АН СССР, т. 1, (1954), 33.
100. F. Behrend, G. Berg. *Chemische Geologie*. Stuttgart, 1927.
101. Г. Хевеши, Е. Александер и К. Вюрстлин. О количественном соотношении Nb и Ta в титановых минералах. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. 2, ОНТИ, Л., 1935.
102. Г. Хевеши, Е. Александер и К. Вюрстлин. Распространенность элементов группы ванадия в изверженных породах. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. 2, ОНТИ, Л., 1935.
103. G. Hevesy. *Chemical analysis by X-rays and its applications*, New York, 1932.
104. J. Noddak, W. Noddak. *Svensk. Kem. Tidsskr.*, 46, (1934), 173.
105. V. M. Goldschmidt. *Journ. Chem. Soc., London*, (1937), 55.
106. V. M. Goldschmidt. *Skr. Norske. Vid. Akad., Oslo, Mat-Naturw.*, kl. N 4, 1937.
107. W. Tongeren. *Contribution to the Knowledge of the chemical Composition of the earth's crust in the East Indian Archipelago*, 1, 11, Amsterdam, 1938.
108. А. Е. Ферсман. *Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых*. Избр. тр., т. 2, Изд-во АН СССР, (1953), 452.
109. А. П. Виноградов. *Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах*. Изд-во АН СССР, 1950.
110. А. П. Виноградов. *Геохимия*, № 7, (1962), 555.
111. Е. Б. Знаменский. *Геохимия*, № 8, (1957), 730.
112. В. И. Герасимовский, Е. Б. Знаменский. Закономерности распределения ниобия и тантала в изверженных горных породах. В сб. «Геохимия редких и рассеянных элементов в связи с проблемой петрогенеза». Тр. геохим. симпозиума 1957, М., Изд-во АН СССР, (1959), 36.
113. Е. М. Еськова. Основные черты геохимии Nb и Ta в нефелиновых сиенитах СССР. В сб. «Геохимические циклы», Докл. сов. геологов на международном геол. конгрессе, XXI сессия. Проблема 1, М., 1960.
114. А. И. Гинзбург. Выступление в дискуссии геохимического симпозиума. В сб. «Геохимия редких и рассеянных элементов в связи с проблемой петрогенеза», Тр. геохим. симпозиума 1957, М., Изд-во АН СССР, 1959.
115. В. И. Герасимовский, М. М. Каханян и Л. М. Родионова. *Геохимия*, № 5, (1957), 417.
116. Е. М. Еськова. *Геохимия*, № 2, (1959), 130.
117. В. И. Герасимовский, *Геохимия редких элементов Ловозерского щелочного массива*. В сб. «Геохимические циклы». Докл. сов. геологов на международном геол. конгрессе, XXI сессия, Проблема 1, М., 1960.
118. V. M. Goldschmidt. *Geochemistry* (ed. by Alex. Muir), Oxford, univ. press., 1954.
119. К. Ранкама. *Science*, v. 106, N 2740, 1947.

120. П. П. Шрамко. Геологический отчет о поисках бокситов в районе Донбасса (1954—1956 гг.).
121. M. Gordon, K. Murata. *Econom. Geol.* 47, N 2, 1952.
122. К. Ф. Терентьев. Редкие элементы в бокситах. Сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 6, ВИМС, М., Госгеолтехиздат, 1959.
123. Чжао И-Ян. Дичжи юкань (Dizhi yukan), № 6, (1959), 46.
124. R. C. Sinha and B. D. Tiwari. *The Journal of Scientific Research Banaras Hindu Univ.*, 9 (1), 90, (1958), 1958, 1959.
125. Д. Бардоши. Изв. АН СССР, сер. геол., № 9, 3, 1957.
126. F. S. Grimaldi and I. A. Berger. *Geochem. et Cosmochimica Acta*, v. 25, (1961), 71—80.
127. Н. А. Тютинна, В. Б. Алесковский, П. И. Васильев. *Геохимия*, № 6, (1959), 550.
128. Г. В. Писемский. Тр. Ин-та ЦНИГРИ, вып. 37, 1960.
129. M. Rosenthaler. *Mikrochem.-Mikrochim. Acta*, Bd. 25, (1938), 5.
130. А. С. Дудыкина и Е. И. Семенов. Тр. ИМГРЭ АН СССР, вып. 1, (1957), 35.
131. А. Б. Ронов, В. М. Ратынский. ДАН СССР, т. 86, № 4, (1952), 779.
132. Л. Н. Моньякова, П. Ф. Федоров. Бюлл. отд. изобретений Госплана при СНК СССР, 41, 1942.
133. И. П. Алимарин, Р. Л. Подвальная. ЖАХ, 1, (1945), 30.
134. М. С. Платонов, Н. Ф. Кривошлыков. ЖПХ, 10, (1937), 184.
135. A. E. O. Marzys. *Analyst*, 79, 327, (1954); там же, 80, (1955), 194.
136. P. L. Parker and M. Fleisher. *Geochemistry of Niobium and Tantalum geological survey professional paper 612*, US govern. Printing office, Washington, 1968.
137. И. Б. Боровский, М. А. Блохин и Л. А. Гржибовская. Зав. лаб., 9, (1949), 740.
138. K. Rankama and R. Joensuu. *Compt. Rend. Soc. Geol. Finland*, 19, 8, 1946.
139. G. W. Standen. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, (1944), 675.
140. Л. Е. Беренштейн. Зав. лаб., т. 28, № 8, (1962), 940—941.
141. П. Д. Корж и В. Е. Перерва. Зав. лаб., т. 28, № 3, (1961), 311—312.
142. Л. М. Крагинская. Бюлл. науч.-техн. информации, ВИМС, Госгеолтехиздат, № 5—6 (39—40), 1962.
143. И. А. Кринберг и В. Д. Цыханский. ЖАХ, т. 17, вып. 4, (1962), 466.
144. Н. Ф. Захария. Сб. науч. тр. Гиредмета, т. 2, 1959.
145. Н. Ф. Захария, Н. А. Фуга и Ц. А. Лейдерман. Зав. лаб., № 11, т. 22, 1956.
146. В. С. Быкова. Мат-лы к геохимии Хибинских тундр. Кольская база АН СССР, 2, (1936), 39.
147. В. С. Быкова. Определение ниобия и тантала в рудах. В кн.: «Физические и физико-химические методы анализа минерального сырья». М., Госгеолтехиздат, 1955.
148. И. И. Назаренко. Тр. ИМГРЭ, вып. 1, (1957), 188.
149. Методы химического анализа минерального сырья. Вып. 5, ВИМС, М., Госгеолтехиздат, (1959), 33.
150. А. К. Русанов, В. М. Алексеева, В. Г. Хитров. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов. М., Госгеолтехиздат, (1960), 148.
151. Н. И. Тарасевич и К. А. Семенов. ЖАХ, т. 14, вып. 6, (1959), 705.
152. И. П. Алимарин, Б. И. Фрид. Зав. лаб., 7, (1938), 913.
153. В. В. Недлер. Зав. лаб., т. 23, № 11, (1957), 1336.

154. В. М. Дорош. Определение ниобия и тантала в бедных рудах и продуктах их переработки. Автореф. канд. дисс., Томск, 1962.
155. R. Mundy. *Anal. Chem.*, 27, (1955), 1408.
156. L. H. Ahrens and S. R. Taylor. *Spectrochemical Analysis*, Pergamon Press., London, 1961.
157. А. К. Русанов. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., «Недра», 1971.
158. В. И. Корсун, Е. А. Пометун, Д. Н. Пачаджанов. Ж. «Прикладная спектроскопия», т. 37, № 5, (1972), 872.
159. С. А. Шипицын. *Зав. лаб.*, 31, (1965), 766.
160. Г. Р. Лернер. Ж. «Прикладная спектроскопия», 13, (1970), 775.
161. Е. А. Пометун. Ж. аналит. химии, 20, (1965), 789.
162. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский. Таблицы спектральных линий. М.—Л., Гостехтеориздат, 1952.
163. А. Е. Ферсман. *Геохимия*, т. 2, ОНТИ — Химтеориздат, (1934), 279.
164. Н. М. Страхов. Основы теории литогенеза, т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1960.
165. А. И. Перельман. *ДАН СССР*, вып. 4, (1955), 103.
166. Б. Е. Полюнов. *Кора выветривания*, т. 1, Л., Изд-во АН СССР, 1934.
167. А. И. Перельман и С. Г. Батулин. Миграционные ряды элементов в коре выветривания. Сб. «Кора выветривания», вып. 4, М., Изд-во АН СССР, (1962), 219.
168. S. S. Goldich. *J. Geology*, v. 46, (1938), 17—58.
169. F. J. Pettijohn. *Sedimentary rocks*, New York, (1949), 377—379.
170. Б. М. Михайлов. Некоторые вопросы геохимии древней коры выветривания. Сб. «Исследование и использование глин». Изд-во Львовского ун-та, (1958), 157.
171. N. M. Short. *J. Geology*, v. 69, N 5, (1961), 534.
172. Ю. Б. Басс, А. И. Московиченко. Отчет о разведке Высокопольского и Южно-Никопольского месторождений боксита, 1949—1951 гг.
173. Е. Г. Куковский, Е. С. Шалыт, А. Б. Островская и И. В. Соколова. *Кора выветривания основных и ультраосновных пород южной части Украинского кристаллического массива*. Киев, Изд-во АН УССР, 1951.
174. Е. Г. Куковский. О минералогических превращениях в коре выветривания кристаллических пород юга Украинского кристаллического массива. «Кора выветривания», вып. 5, М., Изд-во АН СССР, ИГЕМ, (1963), 35.
175. М. С. Усенко. Архейские метабазиты и ультрабазиты Украинского кристаллического массива. Киев, Изд-во АН УССР, 1953.
176. А. П. Никольский и А. Н. Ефимов. Геолого-металлогенический очерк восточной части Украинского щита. Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., т. 37, Л., 1960.
177. Ю. Б. Басс. Новые данные о геологическом строении и условиях образования месторождения бокситов юга УССР. В сб. «Закономерности размещения месторождений в платформенных чехлах», ч. 2, Киев, Изд-во АН УССР, (1960), 173.
178. G. Bardossy and S. L. Bardossy. *Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae*, t. 11, Fasc. 3—4, (1954), 191.
179. А. А. Мигдисов. *Геохимия*, № 2, (1960), 149.
180. Е. В. Зив. *Изв. АН СССР, сер. геол.*, № 12, (1956), 57.
181. М. Г. Дядченко и А. Я. Хатунцева. *ДАН СССР*, т. 132, № 2, (1960), 435.
182. Ю. В. Кононов. Аксессуарный ильменит из габбро-лабрадоритовых пород Ново-Миргородского массива. Мат-лы по минералогии Украины. Тр. Ин-та геол. н., сер. петрографии, минералогии и геохимии, вып. 6, Киев, (1960), 37.

183. В. П. Петров. Тр. Ин-та геол. и. АН СССР, вып. 95, петрографич. серия, № 29, 1948.
184. С. А. Кашин, А. А. Стороженко, М. Б. Бородаевская, Г. В. Писемский, В. А. Новиков, В. Ф. Гуреев, С. В. Головня. Фондовые материалы, 1960.
185. Г. В. Писемский. Тр. Центр. науч.-иссл. горно-разведочного ин-та, вып. 29. (1959), 108—144.
186. Л. Ф. Айнберг. Приазовский щелочной массив. Тр. ВГРО, вып. 196, 1933.
187. D. Carrol. J. of Sedimentary Petrology, v. 23, № 2, (1953), p. 116.
188. A. F. Frederickson. Amer. mineralogist, v. 33, (1948), p. 374—377.
189. А. Г. Теремецкая, М. И. Новикова. Касситерит из зоны окисления. «Исследование минерального сырья». ВИМС, Госгеолтехиздат, (1955), 105.
190. C. Sclag, M. Smerchanski. Econom. Geology, v. 53, № 7, (1958), 926—927.
191. С. Г. Вишняков, М. М. Ермолаев, Э. А. Кальберг, Б. П. Левандо, Е. А. Петрова, Л. Ф. Соколова. Бокситы северо-запада СССР, т. 2, Л. ВСЕГЕИ, 1957.
192. Э. А. Кальберг, Е. П. Левандо. Об анальцим- и цеолит-содержащих породах из Северо-Онежского района и об их роли в бокситообразовании. «Кора выветривания», вып. 5, ИГЕМ, Изд-во АН СССР, (1963), 269.
193. А. Б. Ронов, Э. Е. Вайнштейн, А. М. Тузова. Геохимия, № 4, (1961), 306.
194. А. Б. Ронов и А. А. Мигдисов. Соотношение кларковых и рудных концентраций алюминия в осадочном процессе. XXI Междунар. геол. конгресс. Докл. сов. геологов. Проблема 1. Геохимические циклы. М., Госгеолтехиздат, (1960), 157.
195. Н. М. Страхов. Основы теории литогенеза, т. 2, М., Изд-во АН СССР, 1960.
196. А. П. Виноградов и А. Б. Ронов. Геохимия, № 2, (1956), 3.
197. А. П. Виноградов и А. Б. Ронов. Геохимия, № 6, (1956), 3.
198. А. А. Мигдисов. Тр. геохимической конференции «Химия земной коры», посвященной 100-летию со дня рождения В. И. Вернадского, М., Изд-во АН СССР, т. 1, (1963), 336.
199. Б. В. Михайлова. Зона бокситопроявлений на южной окраине Подмосковского бассейна. Материалы по геологии и полезным ископаемым центральных районов европейской части СССР, вып. 1, М., (1958), 215.
200. Н. Д. Зхус. Бюлл. МОИП, отд. геол., № 3, 1956.
201. М. С. Сошникова. Аллофан-галлаузитовые породы. В сб. «Материалы по геологии и полезным ископаемым центральных районов европейской части СССР», вып. 4, Калуга, 1961.
202. К. Н. Трубина. Бокситоносные отложения Подмосковского бассейна. В сб. «Бокситы, их минералогия и генезис», М., Изд-во, АН СССР, (1958), 335.
203. Геологическое строение центральных областей Русской платформы. М., Гостоптехиздат, 1957.
204. А. Б. Ронов и З. В. Хлебникова. Геохимия, № 6, (1957), 449.
205. H. Gest, L. E. Glendenin. Chem. Abstrs., 47, (1946), 5839.
206. X. Дегенхардт. О геохимическом распределении циркония в литосфере. В сб.: «Геохимия редких элементов». Под ред. А. Б. Ронова, М., ИЛ, (1959), 157.
207. Н. В. Ренгартен. Тр. Геол. ин-та АН СССР, вып. 5, (1956), 125.

208. Я. К. Писарчик. Бюлл. ВСЕГЕИ, 3, (1961), 54.
209. K. Rankama and Th. G. Sahama. *Geochemistry*, New York, Pergamon Press, 1950.
210. А. П. Виноградов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, (1957), 98.
211. Г. И. Бушинский. О генетических типах бокситов. В сб.: «Бокситы, их минералогия и генезис», М., Изд-во АН СССР, (1958), 176.
212. П. К. Винокуров и Е. С. Гуткин. Геология рудных месторождений, № 1, (1960), 114.
213. И. А. Любимов. Цветные металлы, № 4, (1946), 1.
214. Е. В. Рожкова. Применение центрифужного анализа для изучения минералогического состава бокситов. В сб.: «Современные методы минералогических исследований горных пород, руд и минералов». М., Госгеолтехиздат, ВИМС, (1957), 22.
215. Е. С. Гуткин, И. Л. Скрипко. «Сов. геол.», № 5, (1963), 133.
216. В. И. Вернадский. Заметка о титане в биосфере. Тр. биогеохим. лаб. АН СССР, вып. 4, (1937), 247—257.
217. Б. А. Петрушевский. Палеогеография и тектоника Афганистана и Таджикистана. М., Тр. ГИН АН СССР, вып. 8, № 3, серия геол., 1940.
218. С. И. Ильин, Г. Я. Мейер, П. И. Михайлицкий. Геологическое строение и перспективы нефтеносности районов Средней Азии. Южно-Таджикская депрессия. М., Тр. ВНИГРИ, нов. серия, т. 2, вып. 25, 1947.
219. С. Н. Симаков. Меловые отложения Бухаро-Таджикской области. М., Гостоптехиздат, 1952.
220. В. Н. Шванов. Уч. зап. ЛГУ. Вопросы литологии и палеогеографии, вып. 12, № 310, (1962), 161.
221. Ш. Б. Бабаев. Минералогия и петрография нижнемеловых отложений Юго-Западного Таджикистана. Автореф. канд. дисс. ГИН АН СССР, М., 1964.
222. В. В. Могаровский, А. К. Мельниченко. Геохимия, № 9, (1968), 1088.
223. Е. Б. Знамевский. Относительно средних содержания ниобия и тантала в гранитоидах. В сб.: «Химия земной коры», т. 2, М., «Наука», 1964.
224. Э. Лерман. Проверка статистических гипотез. М., 1964.
225. Г. Дэвид. Некоторые упрощенные методы проверки гипотез. Сб. «Введение в теорию порядковых статистик», М., «Статистика», (1970), 94.
226. Р. Миллер. Дж. Кан. Статистический анализ в геологических науках. М., «Мир», 1965.
227. А. Б. Вистелиус. «Сов. геология», № 12, (1964), 5.
228. С. Кульбак. Теория информации и статистика. М., ИЛ, 1967.
229. С. А. Айвазян. Статистическое исследование зависимостей. М., «Металлургия», 1968.
230. А. К. Бабко, Г. И. Гридчина. ЖНХ, т. 8, вып. 1, (1963), 52.
231. L. G. Sillen. Acta Chem. Scand., 8, (1954), 299, 310.
232. L. G. Sillen. Polynuclear Complexes Formed in the Hydrolysis of Metal Ions. В сб. «Proc. Symposium on Coordination Chemistry», Copenhagen, 74, 1953.
233. В. М. Коликов. ЖПХ, 32, 2, (1961), 248; 34, 3, (1961), 512.
234. И. Хайдук. «Успехи химии», т. 30, вып. 9, (1961), 1124.
235. Stiasny Balanyi. Colloquium, 86, (1927), 682.
236. N. V. Sidgwick and N. B. Lewis. J. Chem. Soc., 128, (1926), 1287.
237. H. Kakiyawa and L. G. Sillen. Acta Chem. Scand., v. 10, N 6, (1956), 985.
238. G. Mattock. J. Amer. Chem. Soc., v. 76, N 19, (1954), 4835.

239. C. Brosset, G. Biederman and L. G. Sillen. *Acta Chem. Scand.*, v. 8, N 10, (1954), 947.
240. Э. И. Левицкий, В. Н. Максимов и И. Ю. Марченко. ДАН СССР, т. 139, № 4, (1961), 884.
241. Th. Moeller and Glendall L. King. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, v. 74, N 5, (1952), 1355.
242. О. Е. Звягинцев, Ю. С. Лопатто. ЖНХ, т. 6, вып. 4, 1961.
243. Г. Т. Сиборг, Дж. Дж. Кац. *Химия актинидных элементов*, М., Автоиздат, 1960.
244. G. Biederman, M. Kilpatrick, L. Pokras and L. G. Sillen. *Acta Chem. Scand.*, v. 10, N 8, (1956), 1327.
245. R. E. Reeves and F. A. Blouin. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, v. 76, N 20, (1954), 5233.
246. S. Nietenen. *Acta Chem. Scand.*, 8, (1954), 1626.
247. K. A. Kraus, R. W. Holberg. *Journ. Phys. Chem.*, 58, (1954), 325.
248. S. Nietenen. *Acta Chem. Scand.*, v. 10, N 10, (1956), 1531.
249. F. J. C. Rossoti and H. Rossoti. *Acta Chem. Scand.*, v. 10, N 6, (1956), 957.
250. S. Ahrlund, S. Nietenen and L. G. Sillen. *Acta Chem. Scand.*, 8, (1954), 1907—1916.
251. К. Роллинсон. Образование оловых соединений и связанные с этим химические процессы. В сб.: «Химия координационных соединений», М., ИЛ, (1960), 379.
252. Н. А. Решетников. ЖНХ, т. 6, вып. 3, 1961.
253. И. П. Алимарин, Ф. И. Павлоцкая. О выделении редкоземельных элементов в виде оксалатов и фторидов. В сб.: «Редкоземельные элементы», Изд-во АН СССР, 162, 1958.
254. Г. А. Бандуркин. *Геохимия*, № 2, (1961), 143.
255. S. Weinland and E. Gusaman. *Berichte der Deutschen chem. Gessellschaft*, 42, (1936), 3881.
256. G. Lundgren. The structure of two Zirconium Hydroxide Chromates Intern. Confer. on Co-ordination chemistry, London, (1959), p. 191.
257. H. McConnell and N. Davidson. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, v. 72, N 12, (1950), 5557.
258. *Modern Coordination Chemistry*, Ed. by J. Lewis and R. G. Wilkins. New York, Lotdon, 1960.
259. J. E. Whitney and N. Davidson. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, v. 71, N 11, (1949), 3806.
260. J. C. Sullivan, J. C. Hindmann and A. J. Zillen. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 83, N 16, (1961), 3373.
261. К. Н. Гордон. *Укр. хим. ж.*, т. 17, 1951.
262. С. И. Кузнецов. *Физика твердого тела*, ч. 1, (1937), 61.
263. G. Lundegren. *Svensk. Kemisk Tidskrift*, 71, 4, (1959), 200.
264. Н. Н. Миронов, А. И. Односецев. ЖНХ, т. 2, вып. 9, (1957), 2202—2207.
265. Л. Ф. Фаворская, Г. А. Никифорова. *Тр. Казах. НИИ минерального сырья*, вып. 3, (1960), 354.
266. А. В. Думанский. *Ученые о коллоидах*. М., Госхимиздат, 1948.
267. T. H. Whitehead and J. P. Ciau. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 56, N 9, (1934), 1844.
268. A. Thomas. *J. Chem. Educ.*, 2, (1925), 323.
269. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошлякова. «Успехи химии», 30, 4, (1961), 517.
270. *Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений*. Итоги науки, химические науки, вып. 7, 1961, Под ред. В. В. Коршака, М., «Наука», (1961), 433.

От редактора	3
Введение.	7
<b>Глава I. Химические свойства ниобия и тантала.</b>	9
Некоторые сведения о химических соединениях ниобия и тантала.	—
Состояние ниобия и тантала в растворах.	12
Характерные особенности поведения ниобия и тантала в водных растворах в присутствии титана, циркония, вольфрама, тория и других элементов	14
Коллоидные растворы гидроокисей ниобия и тантала. Действие кислот на водные и безводные окислы ниобия и тантала.	16
<b>Глава II. Краткий обзор общей геохимии ниобия и тантала.</b>	20
Кристаллохимические свойства.	—
Распространение ниобия и тантала в земной коре.	22
Закономерности распределения ниобия и тантала в изверженных и метаморфических породах.	23
Распределение ниобия и тантала в осадочных породах.	26
<b>Глава III. Методы определения ниобия и тантала.</b>	31
Пробы и подготовка их к анализу.	—
Выбор метода анализа.	32
Танинный метод отделения ниобия и тантала от сопутствующих элементов для последующего колориметрического или спектрального анализа.	33
Получение «концентратов» ниобия и тантала (при очень малых содержаниях тантала) для последующего спектрального определения.	35
Контроль полноты осаждения ниобия и тантала при таниновом обогащении.	35
Колориметрический роданидный метод определения ниобия.	37
Спектральный анализ «концентратов» ниобия и тантала.	38
Прямой метод спектрального определения малых примесей ниобия и тантала в природных объектах.	41
<b>Глава IV. Поведение ниобия и тантала в процессах химического выветривания изверженных и метаморфических пород.</b>	44
Предварительные замечания.	—
Геологическое положение и типы коры выветривания изверженных и метаморфических пород Украинского кристаллического массива.	47
Химический состав различных типов коры выветривания пород Украинского кристаллического щита и распределение в них ниобия и тантала.	48
Кора выветривания ультраосновных пород.	—
Кора выветривания амфиболита	55
Кора выветривания метаморфических сланцев.	60
Кора выветривания лабрадорита (скв. 3415).	61

	Кора выветривания гранита . . . . .	64
	Кора выветривания габбро (Октябрьский массив). . . . .	67
	Кора выветривания метаникрита (восточный склон Бал- тийского щита). . . . .	73
	Выводы. . . . .	75
Глава V.	<b>К геохимии ниобия и тантала в гумидном бассейне осад- кообразования.</b> . . . . .	81
	Общие замечания. . . . .	—
	Краткая характеристика яснополянского бассейна Русской платформы. . . . .	82
	Среднее содержание и характер распределения ниобия и танта- ла в гумидных и аридных глинах. . . . .	84
	Поведение ниобия и тантала при образовании глины в гумидном бассейне. . . . .	87
	Причины колебаний отношения Nb/Ta в глинах. . . . .	91
	Разделение ниобия и титана. . . . .	95
	Соотношение между ниобием, цирконием, танталом и гафнием. . . . .	96
	Распределение ниобия и тантала по различным фракциям глин. . . . .	97
	Выводы. . . . .	98
Глава VI.	<b>Распределение ниобия и тантала в бокситах.</b> . . . .	100
	Ниобий в бокситах. . . . .	—
	Месторождения бокситов морского типа. . . . .	101
	Месторождения бокситов континентального типа. . . . .	102
	Новые данные по распределению ниобия в бокситах <b>СССР и некоторых зарубежных стран.</b> . . . .	103
	Тантал в бокситах и его геохимическая связь с ниобием и ти- таном. . . . .	104
	Формы нахождения ниобия и тантала в бокситах . . . . .	107
	Некоторые замечания. . . . .	—
	Гиббситовые бокситы. . . . .	108
	Бемит-гиббситовые бокситы. . . . .	110
	Диаспоровый боксит. . . . .	111
	Нахождение ниобия и тантала в некоторых продуктах промыш- ленной переработки бокситов. . . . .	113
	Выводы . . . . .	114
Глава VII.	<b>К геохимии ниобия и тантала в аридном бассейне осад- кообразования.</b> . . . . .	116
	Краткая характеристика нижнемелового бассейна Таджи- кской депрессии. . . . .	—
	Среднее содержание и характер распределения ниобия и тан- тала в аридных глинах. . . . .	117
	Выводы. . . . .	122
Глава VIII.	<b>Основная черта геохимии ниобия и тантала в осадоч- ном процессе и ее возможное объяснение.</b> . . . .	123
	Общие выводы. . . . .	130
	Таблицы. . . . .	133
	Литература. . . . .	193



*Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Академии наук Таджикской ССР*

**ДАЛЕР НАБИДЖАНОВИЧ ПАЧАДЖАНОВ**

Ответственный редактор — Александр Борисович РОНОВ

**ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ  
НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ОСАДОЧНОМ ПРОЦЕССЕ**

Редактор издательства **В. В. Минаева**  
Технический редактор **В. И. Лузанов**  
Корректор **Н. Н. Михайлова**

---

КЛ 03770. Сдано в набор 19 VII 1974 г. Подписано к печати 3 I 1975 г.  
Формат 60×90. Бумага типографская, сорт № 1. Физ. 12,75 л. Уч.-изд.  
13,1 л. Тираж 900. Заказ 547. Цена 1 р. 31 к., в переплете № 5—1 р. 41 к.

---

Издательство «Дониш», Душанбе, 29, ул. Айни, 121, корп. 2.  
Типография издательства «Дониш», Душанбе, 29, ул. Айни, 121,  
корп. 2.

Цена 1 р. 31 коп.

1304