

## ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ГОРИЗОНТАХ БАКЧАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А. Н. КОНДАКОВ

(Представлена профессором А. М. Кузьминым)

В работе рассмотрены особенности распределения следующих элементов: V, Mn, As, Ti, Cr, Ni, Co, Cu, Pb, Zn. Из приведенного списка только для V, Mn и Ti детальность изучения не уступает степени изученности в отношении распределения железа. Для остальных элементов списка имеющиеся сведения ограничены и носят предварительный характер. На месторождении выделено четыре горизонта: нарымский, колпашевский, чигаринский и тымско-бакчарский (бакчарский). Перспективными для промышленного освоения являются руды колпашевского и тымско-бакчарского горизонта. Отложения в горизонтах представлены оолитовыми рудами с сидерит-хлоритовым и сидеритовым цементами, рыхлыми оолитовыми рудами, хлоритолитами, оолитовыми песчаниками с хлоритовым цементом. Для руд характерно преимущественно трехвалентное состояние железа.

**Ванадий.** Ванадий в отложениях находится в рассеянной форме. Наибольшим содержанием ванадия характеризуются оолиты и наименьшим сидерит (табл. 1). Между валовым содержанием железа в отложениях и содержанием ванадия существует тесная прямая корреляционная связь. Коэффициенты корреляции составляют для нарымского горизонта +0,91, для колпашевского горизонта +0,91, для чигаринского горизонта +0,89, для тымско-бакчарского горизонта +0,92. Коэффициенты получены по данным средневзвешенных содержаний ванадия и железа по отдельным пересечениям горизонтов. Близкую величину имеет коэффициент корреляции ванадия и железа металлического общего в песчано-глинистых маложелезистых породах (табл. 2). Тесная корреляционная связь общего содержания железа и содержания ванадия в отложениях вызвана, видимо, тем, что основная масса ванадия поступала в бассейн в виде кислотного аниона  $(VO_4)^{-3}$ , сорбированного гидроокислами железа. В результате проявления диагенетических процессов теснота связи ванадия с трехвалентным железом нарушалась в сторону понижения как в рудах, так и в маложелезистых породах (табл. 2). Малоподвижный в восстановительной среде ванадий сорбировался новообразованной минеральной массой, в том числе и глинистыми лептохлоритами. Ванадий в отложениях горизонтов распределяется, повторяя план изосодержаний общего количества железа.

**Марганец.** В самостоятельных минеральных выделениях элемент не обнаружен. Наиболее высокое содержание марганца установлено в сидеритовом цементе, меньше в гидрогетитовых оолитах (табл. 1). В отложениях имеет место корреляционная связь марганца с окисным и

Таблица 1

## Средние содержания элементов в компонентах руд и пород железорудных горизонтов Бакчарского месторождения

Компо- ненты	К-во проана- лизиро- ванных проб	Средние содержания компонентов									
		$n \times 10^{-3} \%$									
		V	Mn	As	Ti	Cr	Ni	Co	Cu	Pb	Ln
Результаты полуколичественного спектрального анализа проб											
1	27	24	1840	15	370	6	7	0,8	2	1,8	68
2	61	80	590	98	380	27	11	2,1	2,4	2,4	41
3	27	90	280	32	230	23	7	1,6	2,7	1,9	21
4	33	49	480	18	240	20	7	2	1,5	0,7	23
5	28	25	470	11	420	16	9	2	1,6	0,4	20
Результаты количественного спектрального анализа (по данным И. В. Николаевой)											
6	5	77	660		160	25	13	3	16	1,6	24
7	6	134	320		610	60	21	12	15	1	27
8	23	110	70		320	42	20	14	14	3,6	39
9	18	180	50		350	62	41	10	16	3,1	29

Примечание: 1 — сидеритовый цемент, 2 — ооиды и оолиты гетит-гидрогетитового состава, 3 — ооиды и оолиты гидрогетит-хлоритового состава, 4 — лептохлоритовый цемент, 5 — глинистый цемент, 6 — сидерит, 7 — рудные оолиты и бобовины, 8 — лептохлориты глинистые, 9 — лептохлорито-глинистая фракция.

закисным железом (табл. 2). В рыхлых рудах марганец тесно коррелируется с окисным железом; в рудах с сидеритовым цементом — с окисным и закисным железом; в рудах с сидерит-лептохлоритовым цементом — главным образом с закисным железом. В связи с отрицательной связью окисного и закисного железа корреляция марганца с величиной отношения окисного железа к закисному имеет нелинейный гиперболический характер. По опубликованным анализам [6] в лептохлоритах содержание марганца коррелируется с трехвалентным железом и связано, видимо, в значительной степени с тонкодисперсной примесью гидрогетита. Среднее содержание марганца в рудах составляет 0,16—0,26% (табл. 3). В керченских рудах марганец содержится в количестве 0,57—2% [4], в хоперских — 0,17—2,88% [7], в аятских 0,11—3,1% [2], т. е. в известных месторождениях подобного генезиса содержание марганца в рудах более высокое. Пределы средневзвешенных содержаний в отдельных пересечениях горизонтов равны 0,08—0,20% для нарымского, 0,08—0,25% для колпашевского, 0,06—0,16% для чигаринского, 0,13—0,32% для тымско-бакчарского горизонтов. Наиболее богаты марганцем отложения тымско-бакчарского горизонта (табл. 3).

Мышьяк. Элемент находится в рассеянном состоянии. В гидрогетитовых оолитах содержание мышьяка значительно выше содержания его в других минералах (табл. 1). В рудах мышьяк прямо и довольно тесно коррелируется с содержанием окисного железа и особенно в рыхлых оолитовых рудах. В рудах с сидеритхлоритовым цементом теснота связи выражена значительно слабее (табл. 2). Вероятной формой накопления мышьяка является сорбция положительно заряженным коллоидом  $Fe(OH)_3$ , а в рудах с хлоритсодержащим цементом и другими минеральными коллоидами. Среднее содержание мышьяка в рудах составляет 0,026—0,036% (табл. 3), что значительно ниже содержания в керченских рудах (0,09—0,13%) [4]. Пределы средневзвешенных содержаний в пересечениях равны 0,01—0,03% для нарымского, 0,01—0,25% для колпашевского, 0,02—0,03% для чигаринского, 0,01—0,03% для тымско-бакчарского горизонтов.

Титан. «Видимые» минеральные выделения титана представлены

Результаты корреляционного анализа связи некоторых компонентов

Коррелируемые компоненты	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$S_x$	$S_y$	$r$	$n$	Надежность и уравнения связи
1. Рыхлые оолитовые гидрогетитовые руды							
$x-V_2O_5, y-Fe_2O_3$	0,20	1,98	0,05	1,51	+0,86	16	Связь надежная
$x-MnO, y-FeO$	0,20	47,26	0,05	12,18	+0,06	14	Связь отсутствует
$x-MnO, y-Fe_2O_3$	47,26	1,98	12,13	1,51	+0,92	14	$x=0,0038y+0,03$
$x-Fe_2O_3, y-FeO$	0,34	45,99	0,009	13,27	-0,24	14	Связь ненадежная
$x-As, y-Fe_2O_3$	0,42	5,71	0,068	1,15	+0,92	7	»
$x-TiO_2, y-Al_2O_3$	0,42	47,66	0,068	11,78	+0,39	16	Связь малонадежная
$x-TiO_2, y-Fe_2O_3$	5,71	47,66	0,068	11,78	-0,40	16	»
$x-Al_2O_3, y-Fe_2O_3$	5,71	47,66	1,15	11,78	-0,53	16	»
2. Оолитовые руды с сидерит-хлоритовым цементом							
$x-V_2O_5, y-Fe_2O_3$	0,23	6,92	0,06	4,64	+0,45	44	Связь надежная
$x-MnO, y-FeO$	0,23	40,49	0,06	9,82	+0,54	44	»
$x-MnO, y-Fe_2O_3$	40,49	6,92	9,82	4,64	+0,1	44	Связь ненадежная
$x-Fe_2O_3, y-FeO$	0,024	36,82	0,005	11,23	-0,84	44	Связь надежная
$x-As, y-Fe_2O_3$	0,41	5,68	0,079	1,30	+0,45	11	Связь малонадежная
$x-TiO_2, y-Al_2O_3$	0,41	40,18	0,079	9,97	+0,73	44	$x=0,04y+0,16$
$x-TiO_2, y-Fe_2O_3$	5,68	40,18	0,079	9,97	-0,05	44	Связь отсутствует
$x-Al_2O_3, y-Fe_2O_3$	5,68	40,18	1,30	9,97	-0,05	44	»
3. Оолитовые руды с сидеритовым цементом							
$x-MnO, y-FeO$	0,34	18,67	0,09	7,27	+0,58	16	Связь малонадежная
$x-MnO, y-Fe_2O_3$	0,34	33,75	0,09	12,78	+0,52	16	»
$x-Fe_2O_3, y-FeO$	33,75	18,67	12,78	7,27	-0,87	16	Связь надежная
4. Корреляции в песчано-глинистых породах (Fe мет. <20%)							
$x-V_2O_5, y-Fe$ общ.					+0,81	29	Связь надежная
$x-V_2O_5, y-Fe$ окисл.					+0,53	29	»
$x-Zn, y-Mg$	0,052	0,58	0,035	0,33	+0,8	26	»

Примечание:  $x, y$  — среднеарифметическое содержание %,  $S_x, S_y$  — средне-квadraticное отклонение %,  $r$  — коэффициент корреляции,  $n$  — число парных величин содержания.

ничтожной примесью рутила, анатаза и ильменита. Примесь титана установлена во всех аутигенных и глинистых минералах, причем наиболее высоким содержанием титана обладают хлориты и глинистые минералы (табл. 1). В гидрогетитовых оолитах тымско-бакчарского горизонта также установлено относительно повышенное содержание титана. В рудах с сидерит-хлоритовым цементом имеет место тесная положительная связь титана и алюминия (табл. 2). В рудах с сидеритовым цементом связь отсутствует, а в рыхлых рудах связь слабая и малонадежная. В рудах привлекает внимание равная величина корреляционного коэффициента и отрицательный характер его для пар  $TiO_2-Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3-Fe_2O_3$ , что подтверждает корреляционную связь титана и алюминия и отсутствие положительной связи с  $Fe_2O_3$ . Как известно, связь титана и алюминия обусловлена остаточным накоплением тонкодисперсного  $TiO_2$  в глинистых продуктах выветривания [5], с которыми в составе тонких взвесей переносится окись титана. При диагенезе возможна местная миграция в виде коллоидного раствора окиси и незначительное сорбционное обогащение ею железо-гидроокисного вещества оолитов. В рудах содержание  $TiO_2$  составляет 0,30—0,45% (табл. 3). Среднее содержание титана в го-

Таблица 3

Средние содержания элементов и окислов в отложениях рудных горизонтов и рудах Бакчарского месторождения (по результатам химических анализов)

	Средние содержания в %								
	Mn	As	$TiO_2$	Cr	Ni	Co	Cu	Pb	Zn
1	0,19	0,028	0,39	0,036	0,029	н/о	0,02	0,012	0,035
2	0,09	0,024	0,52	0,051	0,030	н/о	0,027	0,008	0,02
3	0,17	0,019	0,39	0,050	0,048	н/о	0,02	0,013	0,017
4	0,16	0,026	0,38	0,050	0,15(?)	н/о	0,021	0,008	0,022
5	0,26	0,026	0,30	0,039	0,035	н/о	0,013	0,014	0,045
6	0,16	0,036	0,44	0,040	0,028	н-о	0,021	0,012	0,031
7	0,20	0,026	0,45	0,057	0,018	н/о			
8	0,09	0,0005	0,6(Ti)	0,02	0,008	0,003	0,01	0,0016	0,05

Примечание: Отложения рудоносных горизонтов: 1 — тымско-бакчарского, 2 — чигаринского, 3 — колпашевского, 4 — нарымского; руды: 5 — оолитовые руды с сидеритовым цементом, 6 — рыхлые оолитовые гидрогетитовые руды, 7 — оолитовые руды с сидерит-хлоритовым цементом, 8 — весовые кларки элементов в литосфере.

ризонтах указано в таблице 3. В пересечениях рудоносных горизонтов пределы средневзвешенных содержаний в нарымском горизонте 0,29—0,49%, в колпашевском — 0,29—0,55%, в чигаринском — 0,45—0,70% и в тымско-бакчарском — 0,29—0,48%.

Хром. Элемент преимущественно накапливался в оолитовом материале, несколько ниже содержание хрома в глинисто-хлоритовых минералах и минимальное в сидеритовом цементе (табл. 1). По одиночным анализам высоким содержанием хрома обладают глаукониты. Глауконитсодержащие отложения характеризуются повышенным содержанием хрома. Хром сорбировался гидроокислами железа и в меньшей степени другими коллоидами, как в стадию седиментации, так и в стадию регрессивного диагенеза, изоморфно замещая  $Fe^{3+}$  при раскристаллизации коллоидов. Средние содержания в пересечениях горизонтов лежат в пределах 0,02—0,05% для нарымского, н/о — 0,13% для колпашевского, 0,02—0,07% для чигаринского, 0,029—0,061% для тымско-бакчарского горизонтов. Руды имеют среднее содержание 0,039—0,057%, причем наиболее низкое содержание имеют оолитовые руды с сидеритовым цементом. Со-

держание хрома в рудах значительно ниже содержания его в керченских рудах (0,17% [1]).

**Н и к е л ь.** Содержание никеля в гидрогетитовых оолитах и в хлоритоглинистой фракции близкое и выше содержания никеля в сидеритовом цементе (табл. 1). Особенности распределения никеля вызваны его постоянной валентностью и высокой величиной рН гидратации, равной 6,7, благодаря чему основная масса его накапливалась в лептохлоритовую стадию, замещая магний при раскristаллизации коллоидов. В отложениях от нижнего к верхнему горизонту среднее содержание никеля закономерно понижается (табл. 3). Однако и в верхнем тымско-бакчарском горизонте в отложениях с глинистым цементом содержание никеля сравнительно высокое (до 0,09% на фоне 0,02%). Среднее содержание никеля в рудах равно 0,018—0,035% и превосходит содержание его в керченских рудах (0,008% [1]).

**К о б а л ь т.** Химическими анализами кобальт не обнаружен, однако его присутствие установлено спектральными анализами, в том числе и количественными. Минимальным содержанием кобальта обладает сидеритовый цемент (табл. 1). Аналогичное никелю распределение кобальта определяется близкой величиной рН осаждения гидроокислов  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Слабое концентрирование кобальта и никеля в оолитах тымско-бакчарского горизонта связано, возможно, с тонкодисперсной примесью в них асболана.

**М е д ь.** Медь в минеральных компонентах распределена довольно равномерно, слабо обогащая гидрогетитовые оолиты (табл. 1). Основной причиной накопления меди в такого рода осадках является сорбция, причем, согласно исследованиям М. Ф. Каширцевой [3], благоприятными сорбентами являются гидроокислы железа, алюминия и кремния и в меньшей степени глины. Содержание меди в отложениях рудоносных горизонтов находятся в пределах 0,02—0,027%, а в рудах 0,013—0,021% (табл. 3).

**С в и н е ц.** Результаты полуколичественного анализа показывают, что в среднем оолитовый материал и сидеритовый цемент имеют более высокое содержание свинца, чем лептохлорит-глинистая фракция (табл. 1). Ведущую роль при накоплении свинца играли сорбционные процессы. Благоприятными сорбентами, согласно Е. В. Рожковой и О. В. Щербак [8], являются гидроокиси железа, алюминия и второстепенными — глинистые минералы. Часть свинца сохранилась, видимо, в иловых растворах и высадилась в карбонатной форме с сидеритами. Содержание свинца в рудах равно 0,012—0,014% и в отложениях рудоносных горизонтов 0,008—0,013% (табл. 3).

**Ц и н к.** Цинк накапливался преимущественно в сидерите, меньше в оолитовом материале и наиболее низкое содержание цинка отмечено в глинистой фракции (табл. 1, полуколичественные анализы). В сидеритах отмечается тесная прямая корреляционная связь цинка и магния (табл. 2), свидетельствующая об изоморфном замещении последнего цинком. В других минералах возможны сорбированная и изоморфная формы вхождения. В отличие от труднорастворимых соединений свинца растворимость солей цинка значительно выше и он мог в больших количествах сохраняться в растворах к моменту выпадения карбонатных минералов. По имеющимся скудным данным руды с сидеритовым цементом обладают более высоким содержанием цинка, чем рыхлые оолитовые руды (табл. 3).

Из перечисленных элементов в рудах существенное значение имеют V, Mn и Ti. Для первого характерна связь с общим содержанием железа. Связь является столь тесной, что для перспективных подсчетов можно пользоваться уравнениями корреляционной связи, не прибегая к химиче-

ским анализам. Руды гидрогетитовые и особенно руды с сидеритовым цементом более перспективны в отношении повышенного содержания марганца, чем руды с хлоритовым цементом, в то же время последние характеризуются повышенным содержанием титана и тесной связью его с алюминием.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Архангельский, Е. В. Копченова. О зависимости химического состава осадочных железных руд от условий их образования. БМОИП, т. XII, 1934.
2. А. А. Жиляков, Д. Д. Топорков, М. Р. Узбеков. Геологическая характеристика Аятского месторождения. Оолитовые буре железняки Кустанайской области и пути их использования. СОПС, АН СССР, 1956.
3. М. Ф. Киширцева. Экспериментальные данные по сорбции меди различными минеральными и органическими сорбентами. Сов. геология, № 5, 1959.
4. А. У. Литвиненко. К геохимии Керченского железорудного бассейна. Литология и полезные ископаемые, № 4, 1964.
5. Г. С. Момджи. Титан. В сб. «Металлы в осадочных толщах». Изд. «Наука», 1964.
6. И. В. Николаева. Хлориты в железоносных отложениях Бакчарского месторождения. В сб. «Глины и глинистые минералы Сибири». Изд. «Наука», 1965.
7. Н. Х. Платонов. Геологическое строение Хоперского района. Москва. 1958.
8. Е. В. Рожкова и О. В. Щербак. Сорбция свинца на различных горных породах и возможная ее роль в образовании месторождений. Изв. АН СССР, серия геол., № 2, 1956.