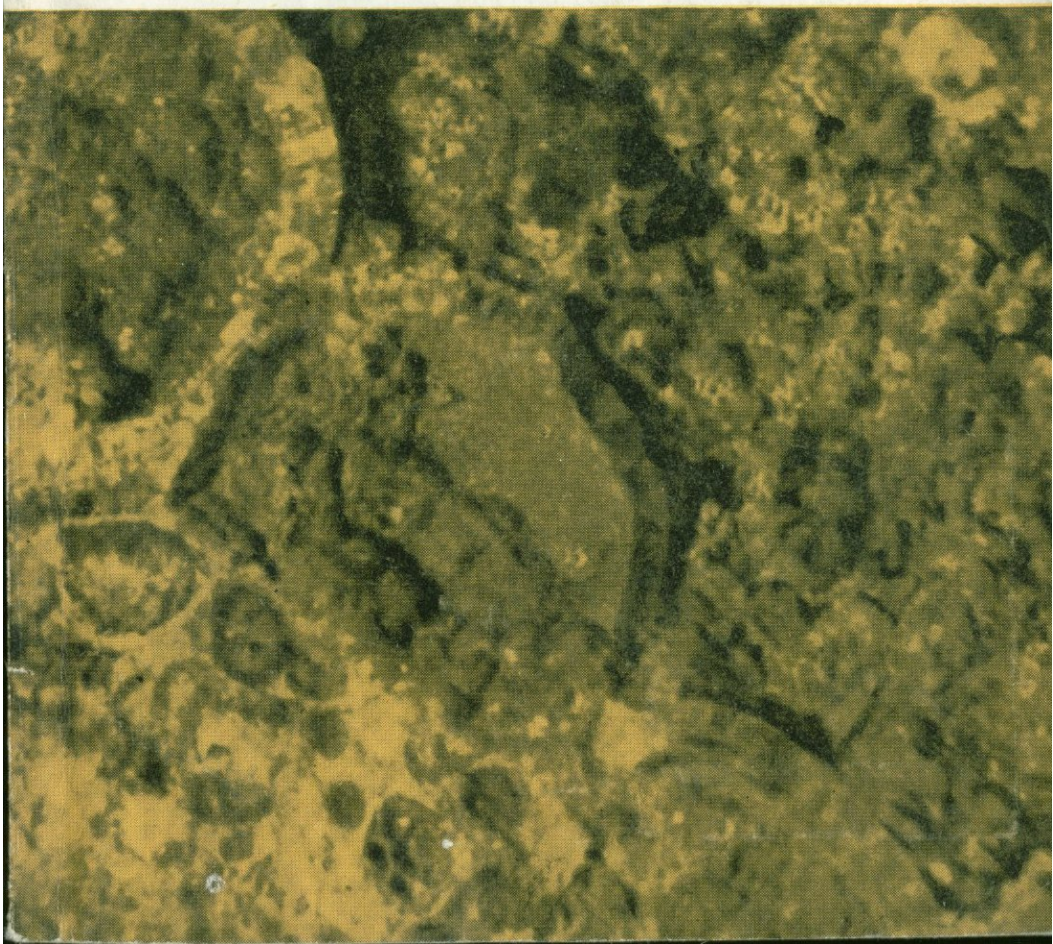


С. И. БЕНЕСЛАВСКИЙ

МИНЕРАЛОГИЯ БОКСИТОВ



Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Недра», 1974, с. 168.

В книге обобщен большой фактический материал по минералогии бокситов месторождений СССР и зарубежных стран. Книге придан характер справочника — характеристика бокситообразующих минералов включает диагностические признаки и свойства, условия образования, парагенетические ассоциации, поведение в технологическом процессе производства глинозема. Рассмотрены условия минералообразования в бокситах, приведено сводное описание минерального состава бокситовых месторождений.

Книга рассчитана на минералогов, геологов и технологов, занимающихся поисками, разведкой и исследованием месторождений бокситов.

Таблиц 46, иллюстраций 45, список литературы — 202 назв.

Научные редакторы *В. П. Петров, С. Я. Данциг*

ОТ НАУЧНЫХ РЕДАКТОРОВ

Книга С. И. Бенеславского «Минералогия бокситов», опубликованная в 1963 г., явилась весьма знаменательным событием в нашей геологической литературе. В ней впервые был приведен обзор минерального состава сравнительно небольшой, но имеющей большое промышленное значение группы пород — бокситов. Наибольшую ценность и интерес представляло то, что в этой книге автором рассматривались не только особенности минерального состава бокситовых руд, но и поведение бокситообразующих минералов в технологическом процессе, их влияние на степень извлечения глинозема.

Предложенный С. И. Бенеславским новый подход к оценке минерального состава руд встретил весьма благожелательный отклик среди специалистов. Книга очень скоро стала библиографической редкостью.

В нашей стране ведутся широкие поисковые и разведочные работы на алюминиевое сырье, и необходимость в руководстве по изучению бокситовых минералов и по оценке бокситовых месторождений сейчас особенно велика. Поэтому издательство «Недра» приняло решение выпустить книгу «Минералогия бокситов» вторым изданием. Содержание ее было полностью пересмотрено и во многом переработано С. И. Бенеславским, причем был сделан большой обзор новой литературы. Однако завершить подготовку своего труда к переизданию автору помешала скоропостижная кончина. Работу над рукописью закончили проф. В. П. Петров и канд. геол.-минер. наук С. Я. Данциг.

С. И. Бенеславский был крупным специалистом, и его знания и опыт, нашедшие отражение в настоящей книге, несомненно помогут советским геологам в открытии и освоении новых месторождений исключительно важного промышленного сырья.

В. П. ПЕТРОВ, С. Я. ДАНЦИГ

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА КО 2-МУ ИЗДАНИЮ

Прошедшие 10 лет со времени выхода в свет 1-го издания этой книги были годами дальнейшего развития роста производства алюминия во всем мире. Были обнаружены новые бокситовые области в Африке, Азии, Австралии. Добыча бокситов приблизилась к 50 млн. т в год. При разработке месторождений установлены новые факты, которые позволяют более правильно оценить условия бокситообразования, а также получены новые материалы по минеральному составу бокситов. Значительно увеличился во всех странах интерес к изучению бокситов. Появилось много публикаций, в которых рассматриваются условия образования, геохимия и вещественный состав бокситов. Исследования советских геологов в ряде стран Африки позволили более конкретно представить процессы бокситообразования. Расширились наши знания как об отдельных бокситообразующих минералах, так и о фазах минералообразования в бокситах.

Эти новые факты укрепили предположение, высказанное автором еще в 1959 г., о том, что бокситообразование происходит только при разложении — высвобождении Al из решетки алюмосиликатов (полевых шпатов, минералов группы каолинита и т. п.) — на месте как изверженных коренных пород, так и перенесенных продуктов их физического и химического выветривания. Миграция Al в свободном состоянии, будь то в виде ионов, коллоидов, суспензии, комплексных и органометаллических соединений, не приводит к образованию месторождений бокситов промышленного значения. В книгу внесены новые главы «Бокситы — важнейшее сырье алюминиевой промышленности» и «Минеральный состав бокситов СССР».

Глава I

БОКСИТЫ — ВАЖНЕЙШЕЕ СЫРЬЕ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Бокситом называют горную породу, состоящую в основном из гидроокислов алюминия и железа, с различным содержанием водных алюмосиликатов, главным образом каолинита, минералов титана и кальция, а также небольших примесей элементов, минеральная форма которых неясна, — магния, хрома, ванадия, фосфора, галлия.

Требования к содержанию как полезного компонента в боксите — окиси алюминия, так и вредных примесей — окислов кремния, железа, кальция не определяются объективными геологическими факторами. Они зависят от принятой технологии экономических условий, в которых находятся месторождения бокситов, потребности в них конкретной страны и обеспеченности последней их запасами. Следовательно, к бокситу как понятию экономическому в различных странах, да и внутри отдельной страны предъявляют различные требования и относят различные породы с большими колебаниями бокситообразующих окислов.

Качество бокситов как сырья для производства сначала гидрата окиси алюминия, а затем алюминия оценивается в основном по содержанию Al_2O_3 и SiO_2 . В СССР минимальное промышленное и экономически целесообразное содержание Al_2O_3 установлено в 40%, в зарубежных странах в 50%. Максимальное содержание SiO_2 в бокситах СССР поставлено в зависимость от содержания Al_2O_3 , т. е. отношения $\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$, называемого кремневым модулем; по ГОСТ 927—50 его минимальное значение 2,6. В зарубежной алюминиевой промышленности используются в основном бокситы с содержанием SiO_2 не более 5%.

ТИПИЗАЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОКСИТОВ

Выделяется два типа месторождений бокситов:

А) автохтонный — остаточнo-хемогенный, Б) аллохтонный — осадочнo-хемогенный, с подтипами: а) делювиальным, б) аллювиальным.

Остаточные месторождения образуются на различных алюмосиликатных — эруптивных, метаморфических и осадочных породах в процессе их латеритного выветривания. Это месторождения Африки, Индостанского полуострова, большинство месторождений Центральной и Южной Америки и Австралии. Они содержат основные мировые запасы бокситов, выявленные в настоящее время.

Осадочные месторождения представляют собой переотложенные и бокситизированные на месте накопления продукты химического и механического выветривания пород, аккумулярованных в различных водоемах — в озерных, болотных и других котловинах. К этому типу относится большинство месторождений СССР, европейских стран, а также крупнейшие в мире месторождения о. Ямайки, ДРВ.

К аллохтонному типу принадлежат залежи различным способом перемещенных обломков полностью образованных бокситов при размыве как остаточных, так и осадочных месторождений. Примерами связи коренных и осадочных месторождений служат бокситоносные районы гор Бихар в Румынии и Ланг-Сон в ДРВ. В последнем имеются также аллювиальные залежи.

Остаточные и осадочные месторождения могут находиться в одном районе, объединяемые в своем происхождении общей бокситоматеринской породой (нефелин-сиенитовыми комплексами — штат Арканзас, США; штат Минас-Жерайс, Бразилия).

В СССР, однако, многие геологи еще придерживаются теории акад. А. Д. Архангельского (3) о разделении бокситов на морские и континентальные. Идеи А. Д. Архангельского развивал Ю. К. Горещкий [45], который классифицировал месторождения бокситов по их приуроченности к определенным структурно-фациальным комплексам и зонам.

В остаточных месторождениях форма залежей простая. Это горизонтальнолежащие или слегка наклонные покровы на материнских алюмосиликатных породах. Строение их также несложно. Верхняя и нижняя поверхности почти ровные; первая может быть нарушена эрозионными процессами, вторая бывает осложнена в связи с изменением состава подстилающих пород (наличие трещиноватых зон и пород, более податливых химическому воздействию). Характер нижнего контакта залежей определяется уровнем грунтовых вод, ограничивающим развитие латеритизации и бокситизации. Контакт бокситов с материнской породой может быть резким с почти непосредственным

переходом от свежей породы к бокситу либо постепенным — с наличием переходных зон — сиаллитовой, ферриаллитовой и аллитовой или через зону коалинитовых глин. Внутри залежей часто сохраняются породы, не подвергшиеся латеритизации, — дайки существенно другого минерального состава и особенно кварцевые жилы. Последние известны в бокситах месторождения о. Мадагаскар и в Замбии. Кварц-турмалиновые жилы и шпильеры наблюдались в бокситах Татарского месторождения (Енисейский кряж). В залежах имеются горизонтальные прослои глинистых бокситов или глин. Протяженность и ширина месторождений измеряются иногда многими километрами, мощность — несколькими метрами.

В остаточных месторождениях залежи часто имеют конкреционное строение (Индонезия, Малайзия, Австралия и др.). Они представляют глинистую массу с неравномерно распределенными в ней конкрециями гиббситового состава. Известны залежи, в которых наряду с конкрециями имеются крупные глыбы (лепешки) шириной и длиной 2—3 м и мощностью 1—1,5 м.

При бокситизации пород с сильно развитой трещиноватостью или с хорошо выраженной системой отдельностей этот процесс, развиваясь по трещиноватости, обуславливает наличие в боксите реликтов неизменной материнской породы — нефелинового сиенита* (в бокситах о-вов Тамара и Касса, Гвинея; Арканзас, США; Минас-Жераис, Бразилия) или базальта.

Структура и форма залежей в остаточных месторождениях, образованных по однородным, часто осадочным глинам, более сложные. Они могут быть представлены одним или несколькими «слоями» боксита, разделенными некондиционными бокситами, жирными и сухаристыми глинами. Положение таких месторождений часто определяется характером древнего рельефа карбонатных пород фундамента. В этих случаях залежи обычно занимают центральное положение по отношению к древним депрессиям, но часто являются прислоненными к бортам депрессии, что определяется характером дренажа древних грунтовых вод. Сложность залежей увеличивается вследствие проявляющегося их глыбового фрагментарного строения.

Залежи остаточных месторождений, приуроченных к контактам алюмосиликатных пород и известняков (Енисейский кряж, Нижнее Приангарье), имеют сложную форму и строение. Наличие в нижнем контакте карстующихся пород обуславливает явления проседания бокситизирующихся отложений и бокситов в карстовые депрессии. Нижние части залежей или их отдельные участки вследствие этого приобретают брекчие-глыбовое строение.

* Здесь рассмотрены не только собственно остаточные бокситы, но и механически перетолченные продукты выветривания, залегающие на выветрелых породах (Прим. ред.).

Автохтонные — осадочные месторождения связаны главным образом с закарстованным известняком и значительно реже с эрозийными депрессиями (тихвинские месторождения).

Формы полостей, образующихся при выщелачивании известняков, определяют и форму залежей. Наиболее крупные и простые по форме и строению залежи находятся в долинах, полях, в эрозийных и эрозийно-карстовых долинах. Они достигают нескольких километров в длину, сотен метров в ширину и нескольких метров мощности (Гаити, ВНР, Югославия, Ямайка, тихвинские месторождения).

Залежи в карстовых воронках имеют самые разнообразные формы, размеры и сложное строение. Для них характерна различная мощность — 50—100 м (отдельные участки на североуральских месторождениях). В верхнем сечении они имеют сравнительно небольшие размеры (100—200 м). Встречаются залежи редькообразной формы, когда мощность превышает вдвое длину и ширину. Раздвиг мощностей приурочен к осевым частям карстовых воронок. Число залежей месторождений этого типа может достигать нескольких десятков. Так, в Убаганском районе Кустанайской области в одном по существу месторождении выявлено более 60 залежей, приуроченных к мелким и средним карстовым воронкам.

К древним областям хорошо развитого карста (Северный Урал, Далмация, Турция, Греция, Франция, Ямайка и др.) приурочены целые бокситорудные провинции.

Развитие большего числа сближенных воронок при относительно одинаковой их глубине придает месторождениям «пластообразную» форму. Залежи отдельных карстовых воронок могут быть изолированы непосредственным контактом подстилающих и кроющих бокситов пород или соединяться друг с другом маломощным прослоем боксита, обычно некондиционным по составу, или даже прослоем глины. В крупных залежах довольно часто имеются окна, безрудные участки, приуроченные к выступам известняков, подстилающих бокситы. Нижний контакт залежей обычно очень неровный, определяющийся карстовой поверхностью подстилающих известняков; верхний контакт относительно ровный. В карстовых бокситовых областях, кроме основного бокситового горизонта, иногда имеются второстепенные «слепые» залежи по отношению к древним поверхностям.

Бокситы представлены несколькими разновидностями: каменной, рыхлой, глинистой и др. Распределение литологических разновидностей бокситов в разных их месторождениях и даже в разных залежах одного месторождения очень различно и зависит от конкретных условий бокситообразования каждой залежи (табл. 1).

Разновидности бокситов имеют различный химический состав и отличаются также соотношением бокситообразующих минералов. Как правило, лучшими являются каменные бокситы

Таблица 1

Разновидность, %									
	Татарское	Зимнее	Софринское	Камынное	Аркалыкское	Темирское	Верхне-Тобольское	II Алгетское	Высокопольское
Каменная	8,4	13,9	16,5	34,6	48,2	43,6	55,1	63,5	70,5
Рыхлая	57,5	12,2	26,0	—	21,1	33,6	23,3	1,0	26,2
Глинистая	34,1	73,8	57,5	64,4	24,9	22,8	21,6	35,5	3,5

с высоким кремневым модулем и, следовательно, с более высоким содержанием минералов свободной гидроокиси алюминия; хуже — глинистые бокситы.

Однако необходимо учитывать, что литологическая характеристика бокситов не всегда соответствует их технологическому качеству. Нередки случаи, когда глинистый боксит является высококачественным, так как характеризуется незначительным содержанием глинистых минералов.

Вопрос о происхождении литологических разновидностей до настоящего времени не решен. Сторонники водноосадочной теории объясняют их образование фациальными условиями.

Распределение разновидностей бокситов подчинено некоторой закономерности — каменные разновидности, более высокому модулю, обычно слагают центральные части залежей, а глинистые — периферические.

Известные месторождения бокситов находятся на современной поверхности или являются погребенными; они обнаруживаются по выходам или представлены «слепыми залежами», т. е. совершенно не проявляющимися на поверхности. Поверхностные месторождения могут быть обычно горизонтальными или слабо наклонными, перекрыты почвенным слоем различной мощности или более молодыми песчано-глинистыми отложениями. Часто они находятся на современной поверхности на различных гипсометрических высотах, соответствующих денудационным уровням.

По отношению к древнему рельефу, характеризовавшему поверхность до бокситообразования, залежи автохтонных месторождений приурочены обычно к вершинам и пологим склонам холмов — останцов; залежи аллохтонных — к пологим бортам неглубоких котловин озерно-болотного типа и карстово-эрозийных депрессий. При небольших размерах этих отрицательных форм рельефа залежи боксита могут выполнять их полностью. Положение элювиальных, делювиальных и аллювиальных месторождений не нуждается в объяснениях. В северной Сибири (Туруханский район и др.) обломки бокситов обнаружены в ледниковых отложениях.

Бокситы образуются в процессе химического выветривания алюмосиликатных пород различного генезиса в условиях: 1) континентального режима, 2) относительного тектонического покоя, 3) тропического или субтропического климата со сменяющимися дождливыми и засушливыми периодами года, 4) спокойного, слегка всхолмленного рельефа, обеспечивающего хороший дренаж атмосферных вод, при низком стоянии уровня грунтовых вод.

Месторождения бокситов приурочены почти ко всем геологическим эпохам. Эволюция бокситообразования в геологической истории Земли изучена еще недостаточно и неравномерно. Безусловно, не все месторождения бокситов уже обнаружены, а интенсивность процессов их образования практически неизвестна.

Природа химических процессов возникновения минералов свободных окисей и гидроокисей алюминия и железа из силикатных соединений этих элементов, происходящих в агрессивной щелочной или кислой среде очень сложна и исключает возможность развития и существования в местах их образования животной и растительной жизни, кроме, возможно, бактериальной. Следовательно, определение возраста бокситообразования обычным методом по ископаемым остаткам исключается. Фауна из бокситов имеет аллохтонное или реже реликтовое происхождение; флора в основном в виде пылицы и спор, иногда мелких обломков древесины также обычно является переотложенной — замытой в трещины и поры бокситов. Споровые спектры из бокситов часто разновозрастны и пестры по составу, так что возможность датировки по ним возраста месторождения очень ненадежна и условна. Наиболее обоснован период образования бокситов, залегающих среди известняков, обычно охарактеризованных фаунистически.

ТРЕБОВАНИЯ К СЫРЬЮ

Бокситы — важнейшее сырье для производства алюминия. До недавнего времени бокситы являлись единственным сырьем мировой алюминиевой промышленности. Работы советских ученых расширили число горных пород, которые используются промышленностью в качестве сырья. С 1949 г. в СССР окись алюминия извлекается из нефелина. Начал работать первый в мире завод по извлечению глинозема из алунита. В СССР впервые в мировой практике для производства алюмокремниевых сплавов перерабатывается каолин. Однако с технико-экономической точки зрения бокситы остаются наиболее выгодным сырьем для производства алюминия.

Бокситы используются также в черной металлургии, цемент-

ной, абразивной и красильной отраслях промышленности, но в меньшем количестве, чем в алюминиевой.

Для определения пригодности бокситов как сырья для извлечения Al_2O_3 в СССР служит Государственный стандарт (ГОСТ 972—50).

Обычно боксит поставляется следующих десяти марок:

Марка боксита	Качество, состав		Примерное назначение
	Содержание в пересчете на сухое вещество, % Al_2O_3	Весовое отношение $Al_2O_3:SiO_2$	
БВ	52	12,0	Производство электрокорунда
БО	52	10,0	
Б-1	49	9,0	Производство глинозема, электрокорунда и глиноземистого цемента
Б-2	46	7,0	Производство глинозема, плавяных огнеупоров и глиноземистых цементов
Б-3	46	5,0	
Б-4	42	3,5	Производство глинозема и огнеупоров
Б-5	40	2,6	
Б-6	37	2,1	Производство огнеупоров, мартеновское производство
Б-7	30	5,6	Производство глинозема и глиноземистого цемента
Б-8	28	4,0	Производство глинозема

В боксите, используемом для производства глинозема, ограничивается содержание серы: для марок Б-1, Б-2, Б-7, Б-8 — не более 0,7%; для марок — Б-3, Б-4, Б-5 — не более 1,0%.

Боксит марок Б-1, Б-2, Б-7 и Б-8 выпускается в зависимости от содержания углекислоты двух сортов: первый сорт с содержанием углекислоты до 1,3%, второй сорт с содержанием углекислоты свыше 1,3% от веса сухого боксита.

В боксите, предназначенном для производства глинозема способом спекания (марки Б-3, Б-4, Б-5), допускается пониженное содержание окиси алюминия за счет увеличения содержания углекислого кальция. В боксите для производства электрокорунда содержание окиси кальция не должно превышать 0,5% (БВ, Б=0) и не более 0,8% для марки Б=1. Содержание серы — не более 0,3%. В боксите, предназначенном для мартеновского производства, содержание серы не должно превышать 0,2%, содержание P_2O_5 — 0,6%.

В боксите используемом для выпуска плавяных огнеупоров, содержание окиси кальция не должно превышать 1,5%, содержание серы — 0,5%. В боксите, предназначенном для производства глиноземистого цемента, содержание серы не должно превышать 0,5%.

В капиталистических странах общепринятых технических требований к бокситам не существует. Имеется разработанный сортимент бокситов в отдельных бокситорудных областях США.

Сорт	Шт. Алабама		Шт. Арканзас	
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
I	55%	7%	58%	6%
II	50—55%	15%	52%	10%
III	—	—	50%	9%

В 1958 г. в США были разработаны следующие требования к бокситу для производства глинозема:

Компоненты	Содержание (%) на прокаленное вещество	
	Трехгидратная руда—суринамский тип	Смешанная, трехмоногидратная руда—явайский тип
Al ₂ O ₃ мин.	55,0	47,0
SiO ₂ макс.	5,0	4,0
FeO макс.	3,0	3,0
P ₂ O ₅ макс.	1,0	1,0
Щелочи макс.	1,0	1,0
MnO ₂ +Cr ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ макс.	2,0	2,0
П. п. п.	50% от актив. Al ₂ O ₃	40% от актив. Al ₂ O ₃

В Югославии красные бокситы делятся на три класса:

	I	II	III
Al ₂ O ₃	55%	48%	—
SiO ₂	4%	4%	4—8%

Некондиционными считаются бокситы с содержанием SiO₂ больше 11%.

Белые бокситы Черногории разделяются на четыре сорта в зависимости от содержания основных компонентов:

	I	II	III + IV
Al ₂ O ₃	55%	55%	55%
SiO ₂	8%	10—22%	10—22%
Fe ₂ O ₃	3%	5%	10%

Алюминиевая промышленность производит металлический алюминий, получая предварительно гидрат окиси алюминия.

За рубежом алюминиевая промышленность использует бокситы, в которых Al_2O_3 содержится в форме бемита и гиббсита. Это обуславливает прежде всего широким распространением месторождений бемито-гиббситовых бокситов в Западной Европе, Африке, Австралии и Америке, а также простотой и экономичностью технологического процесса, применяемого к ним. Диаспоровые бокситы, месторождения которых известны во многих штатах США, используются только как огнеупорное сырье. В СССР алюминиевая промышленность перерабатывает также диаспоровые бокситы. Советская наука создала оригинальные технологические схемы их переработки. В СССР приняты два способа переработки бокситов: гидрохимический, или метод Байера и способ спекания (60, 71).

Технология, основанная на первом способе, является наиболее простой и экономичной. Качество глинозема в этом случае выше, он меньше загрязнен кремнеземом, величина кристаллов больше.

Гидрохимический способ разработан К. И. Байером в России в 1892 г. Он основан на способности гидроокиси алюминия взаимодействовать с раствором едкого натра с образованием хорошо растворимого алюмината натрия. В процессе выщелачивания окись алюминия переходит в раствор в виде алюмината натрия; кремнезем боксита связывается в нерастворимый натриевый алюмосиликат, остающийся в шламе.

В зависимости от минеральной формы глиноземсодержащих минералов в бокситах применяется различная температура выщелачивания. Гиббситовые бокситы перерабатываются при температуре 105° , гиббсит-бемитовые — при $190-205^\circ$, бемито-диаспоровые и диаспоровые — при $225-240^\circ$.

Процесс получения глинозема способом спекания более сложен, чем гидрохимический способ Байера. Сущность его заключается в спекании при температуре $1200-1300^\circ$ смеси боксита, кальцинированной соды и известняка. Сода связывает Al_2O_3 боксита в алюминат натрия, а кальций известняка SiO_2 боксита — в нерастворимое соединение — двусиликат кальция. Этим способом можно извлечь из боксита весь Al_2O_3 , независимо от содержания в нем SiO_2 .

Высококремнистые бокситы могут перерабатываться по комбинированному способу (Байера — спекание), разработанному в двух вариантах — параллельном и последовательном.

Параллельная схема включает одновременную переработку на одном заводе низкокремнистого и высококремнистого бокситов. Первый перерабатывается по способу Байера, второй — по способу спекания. Спек, полученный при спекании шихты (боксит, сода и известняк), выщелачивается, а алюминатный раствор после обескремнивания передается в байеровскую технологическую ветвь, где он смешивается с алюминатным раствором, полученным при гидрохимическом выщелачивании бок-

сита. Сочетание процессов Байера и спекания улучшает технологию и расширяет возможности использования бокситов.

По последовательному варианту могут перерабатываться высококремнистые бокситы только с относительно небольшим содержанием окиси железа. Боксит сперва выщелачивается по способу Байера, при этом извлекается около 70% Al_2O_3 . Остальная часть Al_2O_3 , связанная в алюмонатриевый силикат, переходит в шлам, который спекается с известняком и содой. Алюминатные растворы, полученные при выщелачивании боксита и спека, смешиваются и обрабатываются вместе.

Качество бокситов оценивается не только по химическому, но и по минеральному составу. С технологических позиций последний представлен тремя группами минералов: 1) содержащих основной полезный компонент — Al_2O_3 ; 2) содержащих элементы, которые затрудняют или нарушают технологический процесс; 3) балластных в технологическом процессе.

К первой группе относятся: габбсит, бемит, диаспор, Al_2O_3 , из которых извлекается обоими применяемыми в промышленности способами, а также алюмосиликаты, из которых Al_2O_3 извлекается только методом спекания. Вторая группа включает карбонаты, сульфиды, сульфаты и некоторые аксессуарные минералы — носители таких элементов-примесей, как P, Ga, Zn, V, Cr и некоторые другие. В третью группу входят минералы, являющиеся балластом, — гематит, гетит, магнетит, рутил, ильменит и некоторые другие.

Отдельные минералы второй и третьей группы могут становиться полезными компонентами и использоваться попутно с Al_2O_3 : например, алюмофосфаты, апатит, из которых извлекается фосфор через операцию очистки алюминатных растворов как от загрязняющей примеси. Титановые соединения — анатаз, лейкоксен, лейкоксенизированный ильменит, частично переходя в алюминатный раствор, а затем в различные соединения с Na, Al, Ca, осаждаются в аппаратуре, инкрустируют стенки, что затрудняет движение раствора и теплопередачу.

Метод спекания, проводимый при высоких температурах, позволяет предъявлять значительно меньшие требования к качеству боксита и к его минеральному составу, чем гидрохимический способ. В бокситах допускается значительно большее содержание SiO_2 и меньше Al_3O_3 , т. е. более низкий кремниевый модуль. Минеральная форма свободной гидроокиси алюминия, а также присутствие корунда, естественно, не влияют на степень извлечения Al_2O_3 , на процесс спекания не оказывают влияние также формы соединений SiO_2 .

Переработка бокситов по способу спекания осуществляется в присутствии известняка (на каждый процент SiO_2 в 1 т боксита расходуется 34,4 кг известняка, условно считая его состоящим из 100% кальцита), это увеличивает материальный поток,

потери щелочи и Al_2O_3 при выщелачивании, а также расход топлива.

Присутствие CaO в бокситах, перерабатываемых по способу спекания, является положительным, что следует из самого принципа способа. Это позволяет вводить в шихту меньшее количество известняка.

Вредное влияние на процесс спекания оказывает присутствие в бокситах соединений серы, которое обуславливает:

- 1) появление в печах легкоплавких соединений вследствие образования сульфата натрия;
- 2) нарушение процесса выщелачивания ввиду накопления сульфата натрия в алюминатных растворах;
- 3) увеличение материального потока;
- 4) повышение потерь щелочи за счет связывания ее в сульфат натрия (на 1% серы в 1 т боксита расходуется 33,1 кг соды);
- 5) дополнительные затраты на вывод соединений серы из процесса.

Высокое содержание в бокситах Fe_2O_3 также вредно сказывается на процессе спекания, так как при этом получают легкоплавкие шихты, что нарушает работу печей и снижает качество спека по содержанию растворимого глинозема.

Глава II

ТЕКСТУРНЫЕ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ГРАНУЛЯРНЫЙ СОСТАВ БОКСИТОВ

Бокситы даже в пределах одного месторождения характеризуются большим разнообразием текстур и структур, которые отражают как первичное состояние бокситового вещества, так и отдельные этапы их формирования, между бокситами различной структуры существуют взаимопереходы. На разных этапах развития первичного осадка одна его структура заменяет другую. Для бокситов описаны следующие структуры: бобовая, оолитовая*, брекчиевидная, флюидальная, густковая и некоторые другие.

Наиболее типичной и распространенной является бобовая структура (рис. 1). Существует несколько ее разновидностей, которые определяются количественным соотношением объема

* В бокситах различить бобовины и оолиты практически невозможно, и автор не проводит здесь четких границ. Формально оолитами называются шаровые частицы концентрически-скорлуповатого или радиально-лучистого строения, образовавшиеся в результате последовательного нарастания вещества на некоторый центр (песчинку), который иногда различается внутри оолита. Бобовина — это шаровое образование, которое может иметь концентрическую структуру, но возникает в сплошной мелкозернистой или коллоидной массе в результате ритмических реакций типа «колец Лизеганга».

Прим. ред.

бобовин и цементирующей их массы. Они соответствуют различным этапам формирования бокситов как горной породы, а также особенностям их вещественного состава, главным образом химического.

Полнобобовой мы называем структуру при тесном соприкосновении бобовин, когда почти вся масса вещества заключена



Рис. 1. Бобовая структура в боксите

в бобовинах. Эта структура характерна для наиболее высокоглиноземистых или высокожелезистых бокситов, содержащих незначительное количество алюмосиликатов и полностью раскристаллизованное вещество.

Неполнобобовая структура содержит примерно одинаковые объемы бобовин и цементирующей массы. Бокситы такой структуры обычно среднего качества, содержат много алюмосиликатов, в основном входящих в состав цемента.

Редкобобовую структуру имеют обычно бокситовые глины или бокситы, которые находятся в начальной стадии раскристаллизации. Бобовины редко распределены в цементирующей массе. Бобовины и цементирующее вещество резко различаются по химическому и минеральному составу (табл. 2).

Брекчиевидная структура характерна для бокситов со слабо раскристаллизованным веществом как в моно-, так и в тригидратном составе. Эта структура определяется наличием многочисленных, различно ориентированных угловатых образований, отличающихся степенью раскристаллизации вещества или окраской.

К брекчиевидной структуре по внешнему виду близко при-
мыкает сгустковая или псевдобобовая. Отличаются эти структуры тем, что в основном веществе вместо угловатых образований наблюдаются округлые. Округлые участки или псевдобобовины состоят из бемита или гиббсита, реже из каолинита

Таблица 2

Месторождение	Элемент структуры	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	П.п.п.
Приозерское	Бобовины	54,76	4,39	11,80	5,35	22,71
	Цемент	40,84	30,22	4,84	5,54	19,76
Покровское	Бобовины	43,10	3,65	30,83	3,37	18,5
	Цемент	40,61	14,56	16,64	2,62	24,45
Козыревское	Бобовины	62,50	1,94	24,56	1,70	7,80
	Цемент	46,65	5,57	20,61	2,43	23,09
Мурыжнинское	Бобовины	17,65	3,05	68,44	2,28	7,02
	Цемент	40,87	6,63	26,43	2,69	21,90
Северо-Уральское	Бобовины	57,30	1,50	19,10	1,30	22,30
	Цемент	34,40	8,90	19,80	1,80	22,20
Месторождения Греции	Бобовины	28,80	2,80	60,30	2,33	5,70
	Цемент	60,20	5,50	19,00	2,64	12,47
США, шт. Джорджия	Бобовины	65,10	3,93	0,70	1,30	27,50
	Цемент	44,52	34,73	1,15	0,50	18,07

и бурых окислов железа. Цементом служит алюмокремниевый гель.

Широко распространена в бокситах *колломорфно-зональная* структура. Она определяется концентрически-скорлуповатым строением некоторых моно- и полиминеральных агрегатов в бокситах. Колломорфные структуры характерны как для скрытокристаллического, так и для мелкозернистого вещества. В колломорфных агрегатах наблюдается гиббсит, гетит, пирит и сидерит; в одном случае обнаружены колломорфные агрегаты апатита (Березовское месторождение, Енисейский кряж).

Ритмическую структуру имеет иногда на небольших участках вещество, цементирующее бобовины. Определяется эта структура большим числом повторяющихся микрослоев различной окраски. Их образование, видимо, обязано ритмической одновременной коагуляции Al₂O₃ и Fe₂O₃ из смешанных коллоидных систем.

Реже в бокситах наблюдаются равномернoзернистая и псевдопорфи́ровая структуры. Первая отмечена в основном в моногидратных бокситах высокого качества; псевдопорфи́ровая структура наблюдалась только в трехгидратных бокситах, в которых присутствует терригенный материал, представленный турмалином и реже эпидотом и дистеном. Эти минералы, всегда имеющие большие размеры, чем минералы, образовавшиеся при раскристаллизации первичного бокситового вещества, играют роль порфи́ровых вкрапленников. Обычно псевдопорфи́ровую структуру имеет вещество, цементирующее бобовины.

Можно предположить, что образование бобовин в бокситах



обусловлено процессом собирательной кристаллизации первичного коллоидно-аморфного бокситового вещества. Первой структурой, которую приобретал алюмокремниевый гель, была ритмическая или колломорфно-зональная, псевдобобовая (сгустковая) или брекчиевидная. В процессе коагуляции и дегидратации коллоидные частицы образовывали сферические и угловатые участки, обособлявшиеся в результате собирательной кристаллизации. В дальнейшем, в основном при помощи механизма автолизиса, при кристаллизации вещества происходило самоочищение, отеснение количественно второстепенных элементов. Этим объясняется большая однородность минерального состава бобовин и повышенный кремниевый модуль по сравнению с окружающим веществом. Колломорфные структуры также возникли под действием поверхностного натяжения. На последней стадии развития бокситы могут приобрести равномернозернистую структуру.

Для гиббситовых бокситов очень характерно присутствие так называемых септарий, которые близки к бобовинам, но характеризуются радиально-лучистыми и концентрическими трещинами усыхания, часто выполненными низкотемпературным метастабильным корундом. Такие бобовины — септарии внутри часто содержат зерна кварца, турмалина и других минералов.

Существует зависимость между вещественным составом бокситов и их структурами. Соотношение бобовин и цементирующей их массы в единице объема часто определяет величину кремниевого модуля боксита. Чем выше содержание кремнезема в бокситах, тем больше в них цемента. Глинистые бокситы характеризуются безбобовой или редкобобовой структурой. Малокремнистые бокситы, представляющие породы типа «горохового камня», обычно являются высокожелезистыми.

Для бокситов характерна пористость, часто достигающая больших величин. Так, в некоторых образцах североуральских бокситов она достигает 40%, в тургайских — 25%, в южнотиманских — 20—35%. В гвинейских бокситах (месторождение Дебеле-Меенги) открытая пористость составляет 30—40%. Американские исследователи определяют пористость бокситов в 18—30%. Пористость в бокситах бывает первичная и вторичная; первая образуется при усыхании (старении) гелеобразного вещества, вторая — при растворении некоторых минералов (кальцит, сидерит), при окислении пирита, вторичном обескремнивании.

Для бокситов североуральских месторождений существует прямая зависимость между величиной пористости и величиной кремниевого модуля, а также степенью вскрываемости боксита. Высокая пористость обеспечивает лучший контакт растворов с минералами боксита.

Специфической текстурой остаточных бокситов (гвинейских и других месторождений) является реликтовая, унаследованная

от материнских пород. Бокситы с такой текстурой получили у советских геологов наименование структурных.

Хемогенная природа бокситов и преимущественно коллоидная форма первичного осадка обусловили мелкодисперсный характер большей части слагающих их минералов. Большую роль в составе бокситов играют коагели и аморфное вещество. Наиболее раскристаллизованное вещество обычно содержится в диаспоровых бокситах вследствие стабильного конечного состояния кристаллизации алюмокремниевое геля. Наименее раскристаллизованными являются бемитовые бокситы. Величина зерен минералов в бокситах колеблется в широких пределах.

Глава III

ОПИСАНИЕ МИНЕРАЛОВ БОКСИТОВ

МИНЕРАЛЫ ГЛИНОЗЕМА

Окись алюминия входит в состав очень многих минералов; важнейшими из них являются: диаспор, бемит, гиббсит, корунд, минералы группы каолинита, галлузита, аллофана, гидрослюд, хлоритов и некоторые другие. Это минералы глинозема, состоящие из глинозема и воды, и минералы, которые включают и другие окислы. Главную часть бокситовых составляют первые, остальные — только примеси.

Ассоциация минералов глинозема характеризует разные бокситы. Существуют диаспоровые, бемитовые, диаспор-бемитовые, бемит-диаспоровые, гиббсит-бемитовые, бемит-гиббитовые, гиббситовые бокситы. В СССР имеются гиббситовые бокситы с примесью корунда. С основными бокситообразующими минералами всегда ассоциируют минералы каолинитовой группы и хлориты.

Коллоидная природа первичного бокситового вещества обуславливает присутствие в бокситах коагелей*. Бемитовый коагель впервые выделен Е. В. Рожковой [91] в бокситах месторождения «Красная шапочка». Затем гиббситовый коагель был описан В. М. Поляниным в мезозойских бокситах Южного Урала [84].

Вещество, называемое на основании микроскопических исследований коагелем, видимо, не всегда является таковым. А. И. Лямина, исследовавшая бокситы Южного Урала, указывает, что бемитовый коагель нужно рассматривать как механическую смесь бемита, каолинита, находящихся в скрытокристаллическом состоянии, и аморфной окиси кремния, а также ряда примесей, настолько тесно прорастающих друг друга,

* Этим не очень удачным, но принятым в литературе термином стремятся подчеркнуть, что первично осажденный гель глинозема может содержать существенное количество примесей, в первую очередь кремнекислоты и титана. Раскристаллизация таких коагелей дает минеральные смеси.

что они не могут быть разделены центрифугированием. В южнотиманских бокситах породообразующим является бёмит-каолинитовое и каолинит-бёмитовое вещество, состав которого определяется соотношением указанных двух минералов. Эти минералы находятся в столь дисперсном состоянии и в такой тесной агрегации, что разделение их практически любым методом невозможно. Оптические свойства для них определяются только суммарно. Биминеральность этого вещества можно установить только термическим методом. Дифференциация вещества происходит на отдельных макроучастках. Бёмит и в этих случаях сохраняет свой дисперсный тонкоагрегатный характер. Несколько увеличиваются только размеры чешуек каолинита, что и позволяет определять их микроскопически.

А. ГИДРООКИСЛЫ АЛЮМИНИЯ

Бёмит $AlO(OH)$, или $AlO(OH)$, или $Al_2O_3 \cdot H_2O$

Бёмит впервые обнаружен Бёмом [11] в бокситах месторождения Бо, Франция, рентгеновским методом Дебая-Шерера. Новый минерал Бём назвал бокситом. Название бёмит минерал получил от Лаппарана [171], который предложил термин «боксит» сохранить для всей породы.

Бёмит — минерал ромбической сингонии; пространственная группа *Amam*; параметры элементарной решетки: $a=3,69$; $b=12,24$; $c=2,86\text{Å}$. Бёмит диамагнитен, магнитная восприимчивость вызывается обычно тесной агрегацией бёмитового вещества с железосодержащими минералами — гидроокислами и окислами железа и хлоритами. В структурном типе бёмита кристаллизуются лепидокрокит $FeO(OH)$ и $\gamma-AlO(OH)$. Бёмит диморфен с диаспором. Он является породообразующим минералом бокситов многих месторождений: Тихвинского, Северо-Онежского и Тиманского районов СССР, а также Франции, Италии, Югославии, Венгрии. Минерал представлен обычно дисперсным иногда скрытокристаллическим веществом и редко — хорошо кристаллизованными ромбоэдрическими зёрнами. Особо крупные кристаллы бёмита обнаружены в Яковлевском и Висловском месторождениях КМА.

Бёмит практически всегда входит в состав преимущественно диаспоровых бокситов северо- и южноуральских месторождений, рудопроявлений Средней Азии, на севере ДРВ, являясь вторым по количественному значению минералом. Обращает на себя внимание бёмитовый состав бокситов каменноугольного возраста (северо-западные области СССР). В качестве второстепенной примеси бёмит обнаружен в гиббситовых бокситах месторождений Енисейского края и Тургайского прогиба.

В гиббситовых бокситах Гвинеи, приуроченных к столовым возвышенностям, так называемым «бовалям» Дебеле и Форафу, содержание бёмита составляет в среднем 5—10% и достигает 18%. В районе северо-восточной Туге на бовалах Ори и Куреку бокситы имеют соответственно состав (%): Al_2O_3 —71,42 и 59,10; SiO_2 —4,1 и 2,05; Fe_2O_3 —1,2 и 11,6; TiO_2 —2,9 и 1,49; п. п. п.—26,8 и 25,12.

Приведенные составы свидетельствуют о высоком содержании моногидратов глинозема.

В бокситах района Боке бёмит содержится почти во всех разновидностях бокситов в количестве 5—6%, иногда достигая 30—35% от количества минералов глинозема. В отдельных зонах бокситовой толщи бёмит преобладает над гиббситом.

Скрытокристаллический бёмит всегда встречается совместно с аморфным веществом (алюмокремниевым гелем) с такой же приблизительно оптической характеристикой, как у бёмита. Аллюмокремниевый гель является первичным по отношению к бёмиту. Тесное сродство бёмита и алюмокремниевого геля в бокситах и практическая невозможность отделить эти минералы обуславливают многообразие оптических и химических данных, характеризующих бёмит.

Различия в оптической характеристике и химическом составе, приписываемые иногда бёмиту, во многих случаях отражают валовой состав аморфного или скрытокристаллического вещества, входящего в состав бёмитовых бокситов.

В ИК-спектрах бёмита из бокситов Яковлевского месторождения КМА Д. И. Цеховольская [11] наблюдала интенсивные полосы поглощения каолинита, который не обнаруживался микроскопическим и рентгеновским методами. Видимо, каолинит присутствует в виде ориентированных вростков в бёмите.

Сродство бёмита и алюмокремниевого геля обуславливает постоянный парагенезис этого минерала с каолинитом и хлоритами. Для бёмита характерно два типа парагенезисов с глиноземистыми минералами: бёмит — гиббсит и бёмит — диаспор. Парагенезис всех трех минералов гидроокиси алюминия сингенетичного происхождения наблюдается очень редко. Нами он установлен для бокситов месторождения Обровац (Югославия).

Бёмит представлен практически всегда одной первичной генерацией. Только в бокситах месторождений КМА, видимо, можно допустить наличие второй генерации этого минерала — по инкрустациям стенок пор; щеток ромбоэдрических кристаллов и жилок, типичных для проявлений позднейших генераций, не наблюдалось. Указание на наличие жилы бёмита в бокситах месторождения Унтерлауасса, Австрия [143], нам представляется сомнительным.

Бёмит как низкотемпературное гидротермальное образование встречается в пегматитах щелочных пород (Вишневые горы,

Средний Урал, Кузнецкий Алатау) вместе с гиббситом и натролитом и образовался в процессе изменения нефелина*.

Облик кристаллов и форма выделения. В бокситах бёмит обычно образует бесформенные скопления. Очень редко этот минерал наблюдается в форме правильных кристаллов. Лаппаран [174] впервые описал кристаллы бёмита из бокситов месторождений Арьеж, Франция, которые представляли собой комбинацию призмы (110) и базиса (001). Ребро тупого угла притуплено, вследствие чего кристаллы, ориентированные на плоскость (001), имели вид веретена. Для бёмита бокситов Прованса и Пиренеев указываются характерные ланцетовидная, а также ромбическая формы кристаллов, с углами между смежными гранями, равными 60°. «Спроектированные на плоскость (100), они имеют простую форму прямоугольников, иногда со скошенными углами».

Ромбодрические кристаллы бёмита обнаружены в бокситах Висловского месторождения. Нами в бокситах североуральских и ивдельских месторождений обнаружены ланцетовидные, веретенообразные кристаллы диаспора—псевдоморфозы по бёмиту.

Айлен [109] описал длиннопризматические кристаллы из бокситов США.

Таблица 3

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃	84,97	68,93	76,10	70,0	73,9	82,86	79,59
H ₂ O	15,03	15,33	16,13	14,6	16,05	15,59	15,09
SiO ₂	—	9,9	4,12	8,5	1,81	0,87	1,50
TiO ₂	—	3,99	2,37	3,74	1,85	0,04	—
P ₂ O ₅	—	—	—	0,03	0,51	—	—
Fe ₂ O ₃	—	2,05	1,13	2,8	4,4	0,62	—

1 — теоретический; 2 — из боксита Южноуральского месторождения, по Рожковой и Кариюкиной; 3 — из тихвинского боксита, по Левандо; 4 — из тихвинского боксита; 5 — из североуральского боксита; 6 — из пегматитов Вишневых гор, по Бонштедт-Куплетской; 7 — из французского боксита, по Кайер и Побегин.

Бёмит в пегматитах нефелиновых сиенитов представлен кристаллами чечевицеобразной формы, собранными в друзы.

Химический состав. Химический состав бёмита из бокситов до настоящего времени достоверно не установлен вследствие трудности разделения минералов этой полиминеральной породы. Е. П. Левандо [65] указывает, что выделенный ею из тихвинских бокситов чистый бёмит (табл. 3) имел некоторый избыток воды против одной молекулы, требующейся для образования бёмита. Это дало основание Е. П. Левандо, а также

* Возможно, здесь нет влияния гидротерм, а описанные ассоциации являются нижней зоной линейной коры выветривания щелочных пород. Для месторождений Ильменских гор на Среднем Урале, описанных Э. М. Бонштедт-Куплетской, это несомненно. *Прим. ред.*

Е. В. Рожковой и А. Н. Ляминой [87] считать формулой бёмита $Al_2O_3 \cdot 1,2 - 1,4 H_2O$. Первые два исследователя избыток воды относят к опалу, связывая в этот минерал весь кремнезем, установленный анализом. Наличие опала не подтверждается термическим анализом.

Химический состав бёмитов (%) представлен в табл. 3.

Для бёмита южнотиманских бокситов также характерно отклонение от стехиометрического соотношения Al_2O_3 и H_2O . В его составе количество воды непостоянно и обычно больше единицы (табл. 4).

Кайер и Побегин [119], изучая бокситы месторождений департамента Эро, Франция, пришли к выводу, что основным порообразующим минералом в них является железный бёмит. Железо в этом минерале замещает алюминий в соотношении, достигающем 1:1, без перестройки решетки.

Рентгеноструктурный анализ не обнаруживает изменений в межплоскостных расстояниях. Рентгенограммы и спектры инфракрасных лучей крайне близки. Методом обезвоживания термического анализа установлено, что, чем меньше воды в минерале, тем больше железа. Минералы железа — гетит и лепидокрокит — не обнаружены. Установлено присутствие только 3—4% псевдохлорита, хотя содержание железа в изученных образцах бокситов составляет 22—47%.

Высказывается предположение, что замещение алюминия железом присуще не только бёмиту, а должно наблюдаться также у гиббсита.

Оптические константы бёмита представлены в табл. 5.

Бёмит по Дэна — двусный отрицательный, по Бетехтину — оптически положительный.

Таблица 4

№ пробы	Содержание, %		Формула
	Al_2O_3	H_2O	
1416	69,88	13,88	$Al_2O_3 \cdot 1,3 H_2O$
8847	51,20	12,01	$Al_2O_3 \cdot 1,33 H_2O$
8848	54,73	11,81	$Al_2O_3 \cdot 1,22 H_2O$
1235	39,81	10,61	$Al_2O_3 \cdot 1,51 H_2O$

Таблица 5

Константы	1	2	3	4	5	6
<i>Ng</i>	1,654—1,661	$1,661 \pm 0,003$	1,649	1,651	—	1,661
<i>Nm</i>	—	—	1,659	—	1,610—1,657	—
<i>Np</i>	1,640—1,646	$1,646 \pm 0,003$	1,665	1,638	—	1,646
<i>Ng—Np</i>	0,013—0,015	—	—	—	—	—
<i>2V</i>	около 80°	около 80°	—	—	—	—

1 — по Бетехтину, «Минералогия»; 2 — по Винчеллу, «Оптическая минералогия»; 3 — по Рой и Осборну; 4 — по Лаппарану [171]; 5 — по Рожковой и Ляминой [88]; 6 — по Бонштедт-Куплетской.

Полнокристаллический бёмит имеет значительно более высокое двупреломление, чем скрытокристаллический и дисперсный: 0,024 вместо 0,015—0,018. Е. В. Рожкова [87] считает, что показатель преломления бёмита изменяется в зависимости от содержания в нем кремнезема.

Пониженный показатель преломления, возможно, объясняется присутствием тонкозернистого каолинита и гиббсита или одного из этих минералов, прорастающих бёмит.

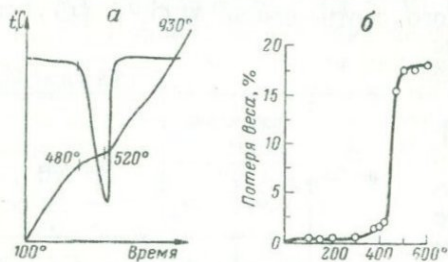


Рис. 2. Кривые нагревания (а) и обезвоживания (б) бёмита

иммерсионных препаратах. Ввиду непостоянства показателей преломления и новозможности установления других оптических констант микроскопические исследования должны контролироваться рентгенографически.

Термическая характеристика. Дифференциально-термический анализ дает надежное определение только при отсутствии в боксите диаспора. Кривая нагревания бёмита имеет эндотермическую остановку в интервале 550—600° (рис. 2, а, б).

Парагенезис. Наиболее обычной является ассоциация бёмита с каолином. В бокситах североонежских месторождений наблюдалось образование бёмита по гидрослюде.

Изменения. Хаберфельнер [143] указывает, что диаспоровые бокситы некоторых месторождений Герцеговины после долгого пребывания на воздухе покрывается белыми плесневидными выцветами, которые определяются как бёмит. Это же отмечено в бокситах Австрии.

Искусственное получение. Приготавливается из гелей гидратов окиси алюминия старением их в автоклаве при температуре 200° в течение 6 часов; сравнительно хорошие кристаллы образуются при нагревании раствора $Al(NO_3)_3$, подкисленного HNO_3 при температуре 320—360° и давлении 200—300 атм.

Бёмит, полученный Бланшином, Импликом и Преттом [112] путем дегидратации алюмогеля, представлял вещество с содержанием конституционной воды от 0,5 до 1,5 моля на 1,0 моль Al_2O_3 и соответствующей структурой, определенной рентгеноструктурным анализом. Анализ показал, что дегидратацией гелей гидратов окиси алюминия получается целый ряд твердых монофазных веществ с различным химическим составом, но во всех

случаях обладающих структурой бёмита. Таким образом, искусственный бёмит относится к категории нестехиометрических соединений. Исследователи установили, что дегидратация бёмита до безводной окиси алюминия происходит постепенно и заканчивается при температуре 400—500°, в зависимости от давления.

Поведение в технологическом процессе. При переработке бокситов по гидрохимическому способу полное растворение бёмита в щелочи достигается при температуре 190°. Однако вследствие неравновесной природы бёмит растворяется в значительном диапазоне температур, верхняя граница которого выше указанной.

Бёмит из бокситов различных месторождений и даже из разных участков одного месторождения в стандартных условиях выщелачивания в автоклавах имеет разную «вскрываемость» (растворимость). Так, различна растворимость бёмита из южнотиманских бокситов (табл. 6).

Рентгеноструктурный анализ показал, что структура южнотиманского бёмита хорошо согласуется с эталонными данными, но методом ИКС было установлено, что в ИК-спектрах наблюдается некоторое смещение полос поглощения гидроксильных групп, что свидетельствует о различной силе водородной связи в бёмите из бокситов разных проб. Вскрываемость также непосредственно не связана с величиной активной поверхности бёмита (см. табл. 6).

Для бокситов Североонежского месторождения установлено, что вскрываемость бёмита изменяется в довольно значительных пределах—от 76,7 до 97,1%.

Гиббсит (синоним—гидраргиллит) $Al(OH)_3$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

Гиббсит — минерал моноклинной сингонии; параметры элементарной решетки: $a=8,54$; $b=5,07$; $c=9,72$ Å. Структура гиббсита слоистая (по Меготу и Заальфельду). Слои удерживаются слабыми водородными связями.

Гиббсит из западноафриканских бокситов несколько отличается от гиббсита из бокситов СССР по межплоскостным расстояниям и по интенсивности линий. В ИК-спектре, по данным Д. И. Цеховольской, наблюдается необычно высокая интенсивность одной из полос валентного колебания ОН-группы, что может свидетельствовать о некотором отличии природы воды этого гиббсита. Гиббсит диморфен байериту.

Таблица 6

№ пробы	Вскрываемость (%) при t °С			Величина активной поверхности, мг/гр
	105	150	190	
2682	0	50,27	96,83	5,95
2634	0	52,4	100	7,4
3473	0	26,53	96,16	13,70
7046	0	69,18	100	15,6
2705	0	49,56	97,5	9,5
7048	0	70,49	100	15,39

Гиббсит является породообразующим минералом бокситов, в основном мезо-кайнозойского возраста, но известен также в палеозойских отложениях. Гиббситовые бокситы образуют крупные самостоятельные месторождения остаточного происхождения.

Гиббсит — продукт гипергенных изменений алюмосодержащих минералов. Наиболее легко он образуется при выветривании основных полевых шпатов и нефелина. Известна гиббситизация каолинита, галлуазита, слюд, некоторых пироксенов, хлоритов. Этот процесс происходит не только в тропических и субтропических условиях, но также в умеренном и семиаридном климатах. Образование гиббсита при выветривании хлоритов установлено в железных рудах Халиловского месторождения на Южном Урале. Гиббсит наблюдается летом после дождей на поверхностных выходах нефелиновых пород в Хибинах, Кольский полуостров.

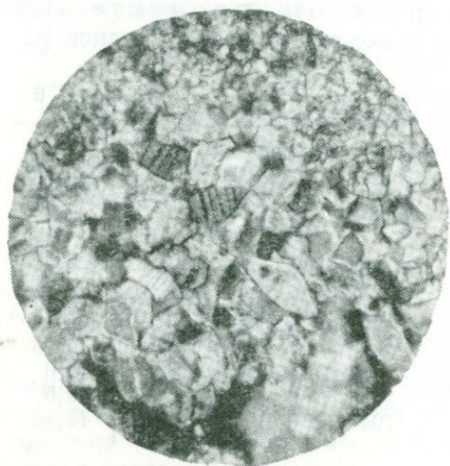


Рис. 3. Простые и полисинтетические двойники гиббсита. Никколи скрещены, $\times 100$.

Гиббсит имеет также гидротермальное происхождение. Он входит в состав шпреуштейна вместе с натролитом, бёмитом, кальцитом (Кузнецкий Ала-тау, Вишневые горы, Урал, Ловозерская тундра — Кольский полуостров, остров Аре, Норвегия)*.

Облик кристаллов и форма выделения. В бокситах гиббсит находится в трех формах: аморфной (гиббситовый коагель), скрытокристаллической и кристаллической. Первые две образуют скопления, часто имеющие колломорфную структуру. Последняя представляет чередование извилистых концентрических полос, сложенных гиббситом различной степени кристалличности. Полнокристаллические формы обычно находятся в центре структур. Во многих случаях полосы гиббсита в колломорфной структуре разделены тонкими прослойками гидроокислов железа, видимо, гетита. Колломорфные структуры чаще наблюдаются в бобовинах. Для последних также характерны радиально-лучистые трещинки усыхания гелей — септарии.

Под микроскопом кристаллический гиббсит наблюдается в виде таблитчатых шестиугольных и шестоватых кристаллов и

* Выше отмечалось, что это вероятнее всего не гидротермальное изменение, а низы древней коры выветривания; шпреуштейн — типичный продукт выветривания. *Прим. ред.*

листовато-чешуйчатых масс. Размеры кристаллов гиббсита — от дисперсных до 5—8 μ и реже до 100 μ . Очень распространены простые и полисинтетические двойники (рис. 3). Реже встречаются звездчатые сростки — тройники. Отмечены кристаллы гиббсита зонального строения.

Крупные кристаллы гиббсита часто окаймлены пленкой кристаллической гидроокиси железа, вероятно, гетита. Иногда внутри кристаллов гиббсита наблюдаются линейно расположенные точечные выделения гетита.

Под микроскопом, при большом увеличении, они представляют серию взаимно параллельных и перпендикулярных цепочек, состоящих из ряда мелких (1—3 μ) кристаллов гетита округлой формы. По отношению к кристаллографическим направлениям гиббсита цепочки гетита расположены, в основном по (031) (призматическая зона) и частично по (001) (базопинакоид), соответствующим: 1) плоскости двойникования, 2) спайности. Такие выделения свидетельствуют об образовании гетита в момент роста кристаллов гиббсита.

Оптические константы гиббсита представлены в табл. 7.

Таблица 7

Константы	1	2	3	4	5
<i>Ng</i>	1,587	1,576	1,558	1,584	1,595
<i>Nm</i>	1,566	1,554	1,535	—	—
<i>Np</i>	1,566	1,554	1,535	1,566	1,581
<i>Ng—Np</i>	0,021	0,022	—	0,018	0,014
2 <i>V</i>	Маленький	0—40°	—	Маленький	2—4°

1 — по Бетехтину, «Минералогия»; 2 — по Винчеллу, «Оптическая минералогия»; 3 — по Болдыреву, «Курс минералогии»; 4 — по Бенеславскому; 5 — по Бонштедт-Куплетской, Вишневые горы.

Гиббсит образует иногда сферические агрегаты — сферолиты, выросшие на бобовины. Наиболее правильные формы сферолиты приобретают при росте в свободных пространствах — порах и кавернах, которые часто встречаются в бокситах. На Мурлином месторождении Енисейского района каверны достигают 50 см в диаметре. Стенки каверн покрыты полусферолитами гиббсита (рис. 4) с толщиной корочки до 2 мм в свободно растущей части и 0,1 мм в противоположной части, между бобовинами. Сферолиты состоят из радиально растущих кристаллов гиббсита длиной во всю мощность корочки.

Сталактитовидные агрегаты гиббсита обнаружены в порах бокситов Мурлиного месторождения. Своеобразная гиббситовая минерализация наблюдалась также в 1959 г. на Радевичевском участке Высокопольского месторождения УССР. Гиббсит пред-

ставлен здесь крупными скоплениями размером до 10×40 см (рис. 5, 6), образовавшимися при латеритном выветривании хлорит-амфиболовых сланцев и амфиболитов. Скопления сложены мелкодисперсным, иногда скрытокристаллическим гиббситом, который часто содержит повышенное количество воды (4

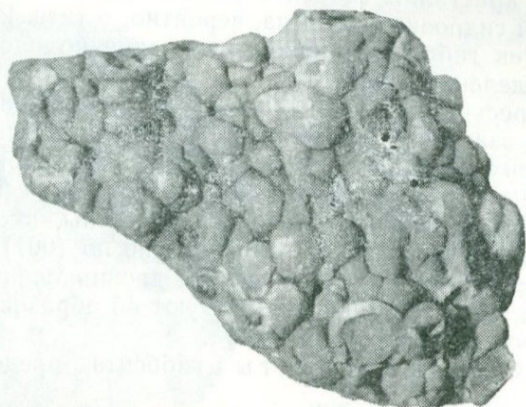


Рис. 4. Полусферолиты гиббсита на стенках каверн

молекулы вместо трех) (см. табл. 8, анализ 10). Гиббсит образует псевдоморфозы по актинолиту и по полевым шпатам. В протолочках скоплений наблюдаются реликты неизменной роговой обманки. Одновременно на этом же участке отмечаются «брекчии», представляющие гиббситизирование хлорит-актинолитовые сланцы, сцементированные глинисто-железистой массой

Лоддинг [179] описал вермикулитообразные кристаллы гиббсита из бокситовых глин штата Нью-Джерси, США. Такие же формы агрегатов гиббсита, представляющие псевдоморфозы по сросткам каолинита, мы наблюдали в бокситах Посос де Кальдос, Бразилия.

В бокситах Краснооктябрьского, Татарского и других месторождений обнаружена «гиббситизированная» древесина.

Таблица 8

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3	65,4	65,21	64,1	59,68	62,46	64,43	62,8
H_2O	34,6	33,08	34,7	35,46	32,55	34,53	34,74
SiO_2	—	0,28	0,27	3,81	0,72	0,46	2,78
Fe_2O_3	—	0,98	0,55	0,44	1,37	0,41	0,44
TiO_2	—	0,25	Нет	0,44	2,50	—	0,04

Окислы	8	9	10	11	12	13	14
Al_2O_3	61,8	63,0	58,5	62,48	61,68	59,58	63,30
H_2O	33,4	31,64	39,9	34,86	35,00	32,26	33,3
SiO_2	0,8	3,2	0,16	0,66	1,50	2,20	0,36
Fe_3O_4	1,8	0,76	1,32	1,70	0,22	5,00	0,50
TiO_2	1,5	—	0,23	0,20	0,00	0,70	0,00

1 — теоретический; 2 — Мурлиное месторождение, по Бенеславскому; 3 — Киггитейское месторождение, по Бенеславскому; 4 — Тихвинское месторождение, по Левандо; 5 — Гавайские о-ва; 6 — Вишневые горы, Урал, по Бонштедт-Куплетской; 7 — Латерит, Индия; 8 — Литтл Рок, Арканзас, по Гордону и др.; 9 — Соколовское месторождение, по Луканиной; 10 — Высокопольское месторождение, по Бенеславскому; 11—14 — венгерские бокситы, по Бардоши.

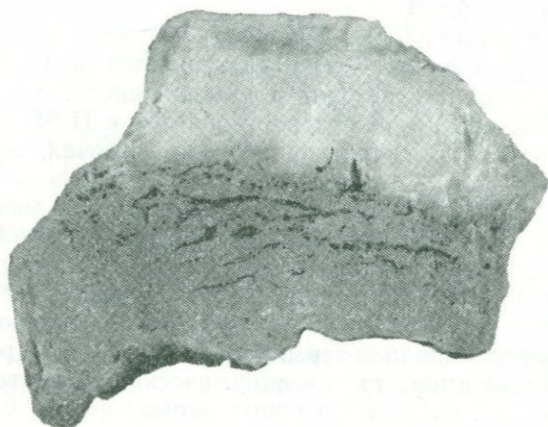


Рис. 5. Скопление гиббсита в измененных хлорито-амфиболовых сланцах (Радевический участок Высокопольского месторождения). $\frac{1}{2}$ нат. вел.

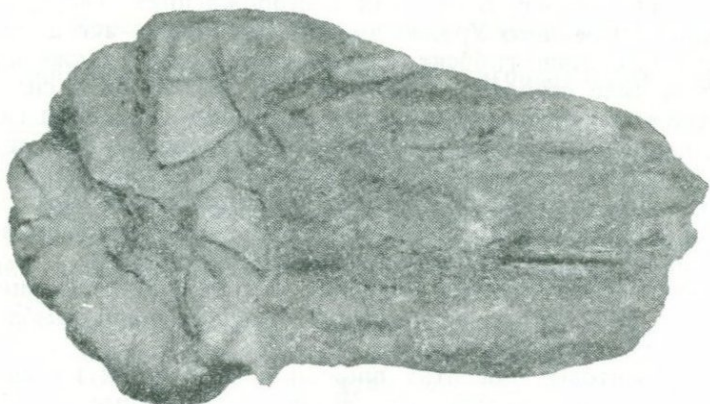


Рис. 6. Скопление гиббсита в измененных хлорито-амфиболовых сланцах (Радевический участок Высокопольского месторождения). Нат. вел.

В индонезийских бокситах латеритного происхождения наблюдались гиббситовые конкреции в виде неправильных цилиндров длиной 5—7 см и диаметром 1—1,5 см. С гиббситом ассоциирует небольшое количество каолинита. Конкреции в разрезе имеют концентрически-зональное строение, видимо, обязанные ритмической кристаллизации глиноземного вещества.

Различно раскристаллизованный гиббсит, помимо величины кристаллов, отличается некоторыми оптическими особенностями. Мелкокристаллический гиббсит характеризуется повышенным, по сравнению с алюмокремниевым гелем, показателем преломления, равным 1,580 и значительно меньшим двупреломлением по сравнению с крупнокристаллическим гиббситом. Химический состав гиббсита из различных месторождений (%) представлен в табл. 8.

Удельный вес 2,35—2,42.

Растворимость. Легко растворяется в КОН и NaOH; частично переходит в раствор в соляной кислоте: в 10%-ной до 10,5%, в 36%-ной до 33,3%; растворяется в H₂SO₄. В кислотах растворимость гиббсита выше, чем в щелочах, особенно при нагревании.

Диагностика. Хорошо определяется под микроскопом в прозрачных шлифах и в иммерсионных препаратах. От похожего на него каолинита отличается по сильному двупреломлению, от мусковита — по оптическому знаку и косому погасанию.

Термическая характеристика. Хорошо диагностируется дифференциально-термическим методом. Кривая нагревания гиббсита имеет три эндотермических эффекта: при 180—210, 320° и 540°, соответствующих: первый — потере 0,5 молекулы воды, второй — 1,5 молекулы и третий — 1,0 молекулы воды. На кривой обезвоживания гиббсита потеря H₂O протекает в интервале температур 150—200° (рис. 7, а, б).

Парагенезис. Во многих месторождениях северного Казахстана и Среднего Урала гиббсит часто тесно ассоциирует с сидеритом. Обычно гиббсит прорастает сидерит, а также наблюдается в виде оторочки агрегатов или прожилков в сидерите. Нередко отмечаются колломорфно-зональные структуры гиббсита и сидерита. Первый минерал образует внешнюю зону, а сидерит находится в центре. Гиббсит также часто замещает кварц, окружая его сплошной оторочкой, выполняя в нем наружные и внутренние каверны и трещинки. В этих случаях гиббсит всегда представлен крупными идиоморфными кристаллами. Скрытокристаллический гиббсит подобной ассоциации с кварцем не образует. В бокситах, содержащих сидерит, кварц замещается агрегатами гиббсита и сидерита.

В гиббситовых бокситах широко развита так называемая жильная генерация гиббсита. Жилки, сложенные полнокристаллическим гиббситом, секут бобовины, отдельные крупные зерна кварца, турмалина и других минералов. Гиббсит в виде

прожилков может настолько обильно пронизывать кварц, что создается впечатление, будто бы осколки кварца «запутались» в густой сети этих прожилков.

Искусственное получение. Гиббсит может быть получен гидролизом или при пропускании CO_2 через щелочные

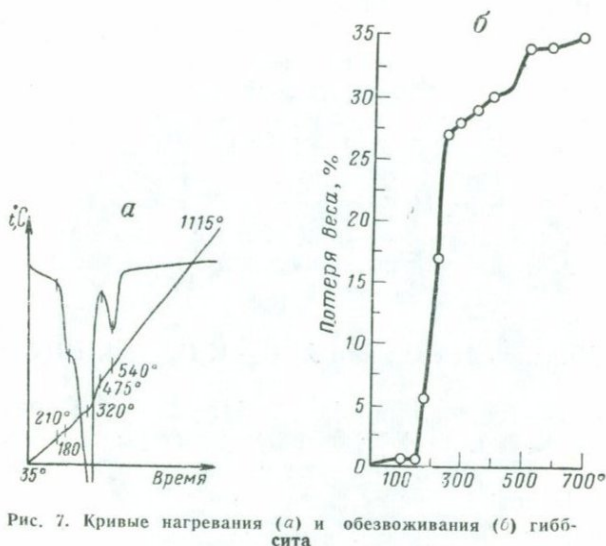


Рис. 7. Кривые нагревания (а) и обезвоживания (б) гиббсита

растворы алюминатов. В промышленности гиббсит получается при производстве глинозема гидрохимическим способом, методом Байера.

Гиббсит является конечным продуктом старения коллоидной гидроокиси алюминия. Он представляет наиболее устойчивую в обыкновенных условиях форму гидроокиси алюминия.

Норстрандит $\text{Al}(\text{OH})_3$, байерит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(Диморфные модификации гиббсита, тригональная сингония)

Норстрандит в собственно бокситах не установлен. Описан из красных почв западной части Саравака (Калимантан) в ассоциации с диаспором [198]. Почвы содержат около 43% норстрандита, а также гетит, кварц, каолинит, окиси марганца.

По оптическим свойствам он отличается от гиббсита несколько повышенным показателем преломления — $N_g = 1,613$, $N_p = 1,580$.

В Венгрии в кирпичных глинах, во фракции 1—5 μ установлен норстрандит в присутствии байерита и гиббсита [184]. На острове Гуам он найден в пустотах выветрелых известняков, залегающих на выветрелых базальтах. Предполагается, что отложился норстрандит из почвенных растворов, мигрировавших

вдоль контакта пород. Образует бесцветные кристаллы по $Ng=1,596$; $Nm=1,580$; $Np=1,58$, оптически положительный. Характерные и наиболее интенсивные линии на рентгенограмме: 4,780(10); 4,322(12); 4,207(10); 2,392(9); 2,263(198).

Байерит впервые диагностирован термическим методом в бокситах Венгрии [135] и Китая [123].

В СССР байерит был обнаружен Д. П. Хорошевой [100] в породах бокситоносного горизонта Среднего Приднепровья. Это — пластинчатые и таблитчатые кристаллы размером до 0,01—0,1 мм, а также тонкодисперсные агрегаты. Показатели преломления — $Ng=1,580—1,584$; $Np=1,565—1,574$; $+2V$ — небольшой, удлиненное отрицательное. Байерит часто образует сростки с гиббситом. Наблюдается образование гиббсита за счет байерита. Указывается на присутствие в пробах, содержащих байерит, диаспора, диагностированного термически и рентгенографически.

Диаспор Al_2O_3 , или $Al_2O_3 \cdot H_2O$, или $AlO(OH)$

Диаспор — минерал ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки: $a=4,40$; $b=9,39$; $c=2,83\text{Å}$. В структуре диаспора атомы кислорода образуют очень плотную гексагональную упаковку. Изоструктурен с гетитом.

Диаспор — порообразующий минерал бокситов палеозойского и реже мезозойского возраста. Монодиаспоровые бокситы слагают значительные части залежей (красная разновидность северо-уральских бокситов, месторождение Кукшик на Южном Урале, бокситы месторождений Китая, Греции, Румынии, Турции). Для диаспора характерны частичные изоморфные замещения $Al \rightarrow Mn^{3+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} . Однако для бокситов установлена только последняя форма замещения. Кайер и Побегин [121] указывают, что в диаспоре из бокситов провинции Арьеж, Франция, основные линии перемещены от 970—954 cm^{-1} в сторону длинных волн, что свидетельствует о присутствии в нем изоморфной примеси железа. Величина смещения пропорциональна содержанию Fe^{3+} . Межплоскостные расстояния в железосодержащем диаспоре несколько возрастают.

Диаспор входит в состав некоторых метаморфизованных известняков и реже в изверженные породы. В этих случаях он представляет собой продукт гидротермальных процессов.

Облик кристаллов и форма выделения. Морфология кристаллов диаспора характеризуется большим разнообразием. Наиболее распространен мелко таблитчатый чешуйчатый диаспор с величиной чешуек 2—3 м, среди которых в виде порфириковых выделений наблюдаются крупные чешуйки, размером 10—15 м. Последние обычно агрегированы по три-пять индивидов. Сравнительно редко встречаются порфириковые вкрапленники одиночных крупных кристаллов. Мелкочешуйчатый диас-

пор слагает красные бокситы североуральских и южноуральских месторождений. Реже наблюдаются кристаллы diaspora столбчатого габитуса. Некоторые разновидности бокситов, встречающиеся в месторождениях ивдельской группы, состоят из индивидуализированных столбчатых или игольчатых кристаллов diaspora размером 8—10μ (рис. 8). Такими же призматическими

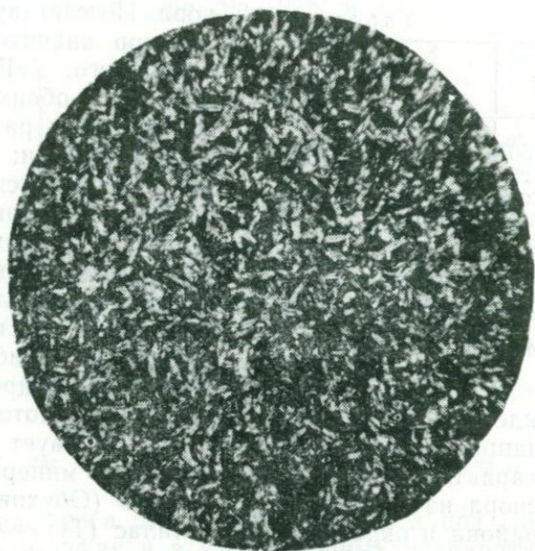


Рис. 8. Столбчатые кристаллы diaspora в боксите (ивдельские месторождения). $\times 27$

кристаллами выполнены трещины в боксите, что обуславливает появление многочисленных жилок diaspora второй генерации. Своеобразные сферолитоподобные агрегаты diaspora образуются во фрагментах известняка из бокситобрекции.

В североуральских бокситах наблюдались агрегаты тонкопроросших diaspora и каолинита. Аллен [108] описал скопления diaspora из глин месторождений штата Миссури, США.

По оптическим свойствам и растворимости в щелочи выделяется несколько разновидностей diaspora:

1) с показателями преломления $N_p=1,680$ и $N_g=1,703$; вскрывается вместе с бёмитом при $t=190^\circ$;

2) с типичными оптическими свойствами ($N_g=1,750$, $N_m=1,722$, $N_p=1,702$) и растворимостью при $t=190^\circ$ и $t=240^\circ$;

3) крупнокристаллический, также с типичными свойствами и структурой, но не растворяющийся в растворе щелочи при $t=240^\circ$.

Содержание в бокситах diaspora, не растворяющегося при $t=240^\circ$, составляет 3—5%.

В бокситах имеется также жильный, вторичный диаспор. Он отличается от диаспора, слагающего основное вещество бокситов, большей крупностью кристаллов, совершенностью их структуры и полной раскристаллизацией. Эти жилки могут быть мономинеральными или диаспор-каолинитовыми. В бокситах некоторых месторождений на плоскостях сильно развитого квива

Таблица 9

Константы	1	2	3
N_g	2,750	—	1,780
N_m	1,722	1,647—1,744	—
N_p	1,702	—	1,703
N_g-N_p	0,048	—	0,045
$2V$	84°	—	—

1 — по Бетехину, «Минералогия»; по Винчеллу, «Оптическая минералогия»; по Дэна, «Система минералогии»; 2 — по Рожковой, бокситы различных месторождений; 3 — по Бонвидетт-Кувлетской, Косой Брод, Урал.

го происхождения. В ИК-спектре диаспора некоторых месторождений, например Кокасу (Турция), отсутствует полоса $V = 680 \text{ см}^{-1}$, характерная для ИК-спектра этого минерала. В спектре же диаспора из бокситов Салаирского (Обуховское месторождение) района и окрестностей г. Милас (Турция) присутствует нехарактерная для этого минерала линия $V = 460 \text{ см}^{-1}$, а линия $V = 580 \text{ см}^{-1}$ очень широкая. Вероятно, эта особенность определяется геологической позицией указанных месторождений, которые находятся в ореоле интрузии и подверглись метаморфизму.

У диаспора из корундового месторождения Каябыши (Турция) сила водородных связей группы (ОН) еще больше, о чем можно судить по смещению полосы деформационных колебаний гидроксильных групп до 1095 см^{-1} . От силы водородных связей возрастающих у диаспора, который подвергся термальному метаморфизму, зависит вскрываемость этого минерала и, следовательно, бокситов, в составе которых он преобладает.

Своеобразным оказался диаспор из бокситов района Парнас (Греция). Исследуя его, Д. И. Цеховольская установила интенсивные полосы бёмита: 640, 1082, 1160, 3090 и 3285 см^{-1} . Можно предполагать, что при полиморфном превращении бёмита в диаспор и приобретении первым оптических свойств и растворимости диаспора в нем сохраняются реликтовые черты бёмита. Видимо, в данном случае имеет место промежуточная форма между бёмитом и диаспором.

Оптические константы. Оптически положительный, двусосный; в проходящем свете — бесцветный или слабо-

железистый. По составу вторичный диаспор значительно чище первичного. Различие в свойствах обоих диаспоров определяется разницей в их происхождении: первичный диаспор является продуктом старения алюмокремнивого геля через промежуточный бёмит, диаспор второй генерации образовался при выпадении из истинных растворов, что приближает его к диаспору гидротермально-

окрашенный; плеохроичен: *Ng* — желтовато-белый или синий, *Np* — темно-фиолетовый или красновато-бурый, *Nm* — бесцветный (табл. 9).

Удельный вес 3,3—3,5.

Растворимость. В кислотах и щелочах (при нормальных давлении и температуре) не растворяется. После прокаливания с трудом растворяется в серной кислоте. Растворяется в щелочах при температуре 205—225° и давлении 18 атм.

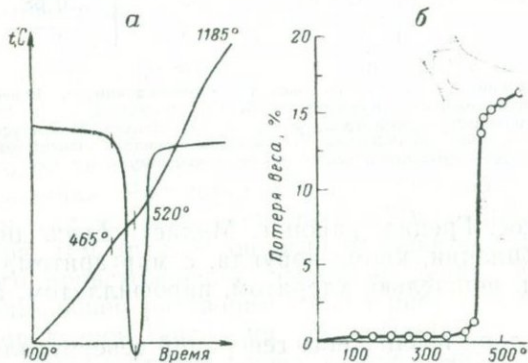


Рис. 9. Кривые нагревания (а) и обезвоживания (б) диаспора

Диагностика. Хорошо определяется под микроскопом в прозрачных шлифах и в иммерсионных препаратах.

Термическая характеристика. Дифференциально-термический метод может надежно применяться только при отсутствии бёмита. Кривая нагревания диаспора имеет эндотермическую остановку в интервале 465—520° (рис. 9, а, б).

Химический состав диаспора из различных месторождений представлен в табл. 10.

Парагенезис. Обычно диаспор встречается в парагенезисе с бёмитом (северо-южноуральские месторождения; ДРВ). Сравнительно редко диаспор бывает в ассоциации с корундом, в который он переходит в результате воздействия метаморфических процессов на боксит (Обуховское месторождение, Салаир;

Таблица 10

Окислы	1	2	3	4	5
Al ₂ O ₃	85	81,8	80,5	81,29	79,28
H ₂ O	15	15,12	14,2	Не указ.	Не указ.
SiO ₂	—	0,04	0,85	2,46	2,53
Fe ₂ O ₃	—	3,10	0,3	0,69	0,56
TiO ₂	—	0,3	3,35	1,95	2,92
CaO	—	—	—	0,20	0,20

Оксиды	6	7	8	9	10
Al ₂ O ₃	66,49—80,49	84,44	83,0	80,05	81,95
H ₂ O	14,10—15,50	14,99	14,8	14,93	14,97
SiO ₂	1,00—13,51	0,42	—	3,85	1,86
Fe ₂ O ₃	0,69—5,26	0,18	0,0	0,52	Нет
TiO ₂	1,85—4,88	Следы	—	0,68	0,56
CaO	—	—	—	—	—

1 — теоретический; 2 — из североуральских месторождений, по Бенеславскому; 3 — из южноуральских месторождений (Кукшик), по Бенеславскому; 4, 5 — из Миссури, по Аллену; 7 — гидротермальный, Косой Брод, Урал; 8 — из Честер, Массачусетс, США; 6 — из различных месторождений, по Рожковой; 9 — жильный диаспор, Лаксийское месторождение, по Бенеславскому; 10 — жильный диаспор, по Бенеславскому.

остров Наксос, Греция, район г. Милас). Здесь диаспор находится в ассоциации, кроме корунда, с маргаритом, магнетитом, хлоритом, шпинелью, хлоритом, пирофиллитом, андалузитом и др.

Для диаспора позднейших генераций североуральских бокситов характерна ассоциация с эпигенетическим кальцитом, что, видимо, имеет генетическое значение.

Каемки диаспора наблюдаются вокруг кристаллов пирита, вкрапленных в бёмит-алюмо-кремнегелевое вещество, слагающее серые северо-уральские бокситы (рис. 10). Диаспор в тесной агрегации с хлоритом в Боксонском месторождении замещает пирит.

Отмеченная в бокситах месторождения Обровац, Югославия, ассоциация диаспора с гиббситом не характерна, причем геологическая обстановка, в которой находятся месторождения бокситов с таким парагенезисом, не свиде-

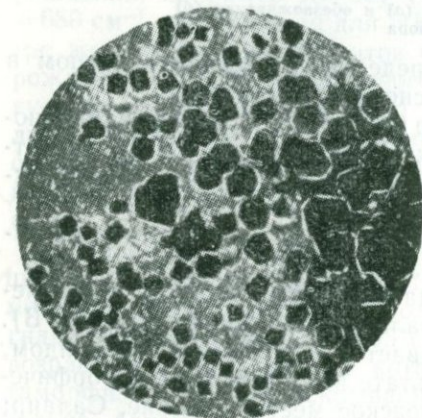


Рис. 10. Каемки диаспора вокруг пирита (Североуральское месторождение). $\times 40$

тельствует об их метаморфизме. Такой парагенезис известен в месторождениях диаспоровых глин во многих штатах США. Аллен [109] считает, что диаспор в этих случаях образовался по гиббситу. Генетическая связь диаспора, бёмита и каолинита установлена в шести месторождениях США. В железорудном месторождении Киттитас, Вашингтон, США, диаспор развивается по хлориту.

Искусственное получение. Способ синтеза диаспора был впервые открыт в 1943 г. Лаубенгауером и Вайс [178], которые получали его путем длительного выдерживания бёмита в автоклаве при температуре выше 280° , но не выше 450° , обязательно в присутствии затравки (2% диаспора). Фридель [132] получал диаспор при обработке аморфного глинозема натровой щелочью при температуре 400° в течение 16—18 часов. При повышении температуры до $450\text{—}500^{\circ}$ одновременно с диаспором образовывался корунд.

Поведение в технологическом процессе. Диаспоровые бокситы перерабатываются на глинозем в СССР и СРР.

Степень извлечения глинозема из диаспоровых бокситов различных месторождений при одних и тех же технологических условиях различная. Растворимость диаспора обусловлена степенью его кристалличности и генезисом. Чем совершеннее структура диаспора, тем труднее он выщелачивается. Диаспор гидротермального происхождения (месторождение Косой Брод) обладает наименьшей растворимостью. Присутствующий в бокситах диаспор второй генерации, образование которого связывается с «псевдогидротермальной» фазой, выпал из истинных растворов. Его растворимость одинакова с растворимостью гидротермального (не бокситового) диаспора.

В производственных условиях выщелачивание диаспора ведется в присутствии извести, что значительно ускоряет процесс. Органические вещества, входящие в состав бокситов, замедляют процесс выщелачивания диаспора.

Систематическое недоизвлечение глинозема из бокситов североуральских месторождений обусловлено наличием в них трудноскрываемого диаспора, представленного позднейшими генерациями. В бокситах небольших месторождений Кокаксу, Турция, вблизи г. Зангулдак на побережье Черного моря, не испытавших явного метаморфизма, вскрываемость бокситов сильно изменяется на очень незначительных расстояниях.

Имеются разновидности диаспора, вскрывающиеся в отсутствии СаО. Однако существует также диаспор, не вскрывающийся полностью даже при добавке СаО и при температуре 240° .

Исследования месторождений Турции показали, что диаспор из бокситов, не испытавших термального метаморфизма, имеет более слабые водородные связи. Этим обстоятельством объясняется различная вскрываемость диаспоровых бокситов, которые находятся в различных геологических условиях. В СССР «упорный» диаспор известен в бокситах Обуховского месторождения, которое подвергалось сильному термальному метаморфизму. Подобные колебания вскрываемости бокситов из одного месторождения, зависящие от степени динамического метаморфизма, которому он подвергался, описаны Кискирасом [164] в Греции.

Корунд Al_2O_3

До 1948 г. корунд считался исключительно гидротермальным магматогенным или контактово-метаморфическим минералом. Последующими исследованиями [98,8] установлено, что корунд присутствует также в бокситах мезо- и кайнозойского возраста (Северный Казахстан, Енисейский кряж, Средний Урал), не затронутых термальным и динамическим метаморфизмом.

В бокситах известен корунд двух типов. Корунд контактового происхождения обнаружен в бокситах месторождений Обуховского и Актау (Южно-Нуратинские горы, УзССР), на западе Турции и островах Наксос и Самос (Греция). Образование этого корунда обязано термальному воздействию на бокситы гранитных интрузий. В месторождениях Актау и в районе г. Милас (Турция) корунд является порообразующим минералом.

Другой тип корунда наблюдается в каменистых бокситах, не затронутых

Таблица 11

№ пробы	Содержание, %				
	Al_2O_3	SiO_2	Гиббсит	Корунд	
				мета-стабильный	стабильный
130р	32,6	3,2	40,5	3,3	0,5
T-47	41,7	6,2	51,5	1,4	1,2
145р	34,83	6,3	42,0	0,8	1,2
132р	38,55	7,45	45,5	0,8	1,8
123р	35,2	8,0	43,5	0,1	1,4
T-31	39,1	3,7	45,0	1,5	4,9

процессами выветривания. Этот тип корунда является продуктом естественного старения алюмогеля в условиях, исключающих гидратацию. Холоднотермальный корунд — минерал метастабильный, при выветривании бокситов он легко гидратируется и превращается в гиббсит. В ИК-спектрах корунда неметаморфизованных тургайских бокситов Д. И. Цеховольская обнаружила некоторые полосы поглощения, характерные для диаспора, несколько смещенные (1015 и 1095 cm^{-1} вместо 970 и 1090 cm^{-1}), но лежащие в области деформационных колебаний гидроокислов, которые не могут присутствовать в корунде.

Содержание корунда в пределах одного месторождения изменяется в широких пределах. Это можно видеть на примере бокситов Чадобецкого месторождения (табл. 11).

Химический состав корундов (вес. %) представлен в табл. 12.

Оптические константы. Одноосный отрицательный, но часты аномалии, которые выражены двуосностью всего или части кристалла.

Холоднотемпературный корунд из гиббситовых бокситов — это мелкодисперсное вещество зеленовато-бурого цвета, почти не действующее на поляризованный свет, с глубокими морщин-

ками усыхания — септариями. Показатель преломления 1,710—1,730. Эти колебания вызваны часто невозможностью отделить корунд от тесно агрегированного с ним гиббсита, а также постоянным присутствием в различных количествах изоморфной примеси окиси кремния.

Константы	1	2	3	4	5
<i>Ng</i>	1,767	1,770	1,739	1,755—1,770	1,710—1,730
<i>Np</i>	1,759	—	—	—	—
<i>Ng—Np</i>	0,008	0,008	—	—	—

1—по Бетехтину, «Минералогия»; 2—по Болдыреву, «Курс минералогии»; 3—по Терентьевой, казахстанские бокситы; 4—по Бенеславскому, Обуховское месторождение, Салаир; 5—по Бенеславскому.

Промежуточные формы диаспор — корунд, образовавшиеся при неполной дегидратации диаспора, имеют пониженный по сравнению с корундовым показатель преломления — 1.730.

Т а б л и ц а 12

Окислы	1	2	3	4	5	6
Al_2O_3	100	72,30	74,47	72,46	72,46	73,08
H_2O	—	4,79	3,33	3,40	3,70	4,10
SiO_2	—	9,66	8,60	7,55	10,53	5,39
Fe_2O_3	—	7,08	5,90	6,92	6,19	8,52
TiO_2	—	7,35	8,30	8,75	6,80	5,47

1 — теоретический; 2, 3, 4, 5 — из казахстанских бокситов, по Терентьевой; 6 — из североказахстанского боксита, по Бенеславскому.

Удельный вес 3,95—4,10.

Растворимость. Корунд гидротермально-контактового происхождения в кислотах и щелочах нерастворим, медленно растворяется в буре и фосфорной соли. При сплавлении с $KHSO_4$ переходит в растворимое состояние.

Холоднотемпературный корунд из неметаморфизованных бокситов в кислотах не растворяется, частично растворяется в щелочи при нагревании.

Диагностика. Контактный корунд легко определяется в прозрачных шлифах по высокому рельефу. Термически неактивен.

Облик кристаллов и формы выделения. Корунд гидротермально-контактового происхождения — боченковидный, пирамидальный, столбчатый, пластинчатый (рис. 11, 12). На гранях призмы и дипирамиды имеется горизонтальная или косая штриховка.

В Обуховском месторождении метаморфизованных бокситов корунд представлен в основном бесцветными, голубоватыми и

реже синими кристаллами. Иногда он наблюдается в виде удлиненных призматических кристаллов. Наряду с прозрачными кристаллами с высоким показателем преломления имеются более мелкие, почти непрозрачные, зерна сероватого или слегка зеленоватого цвета. Наблюдаются также промежуточные образования между диаспором и корундом. В некоторых кристаллах корунда из метаморфизованных бокситов месторождения Актау

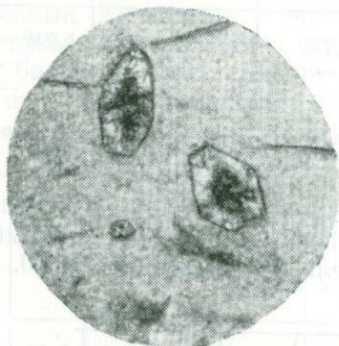


Рис. 11. Боченковидный корунд в боксите

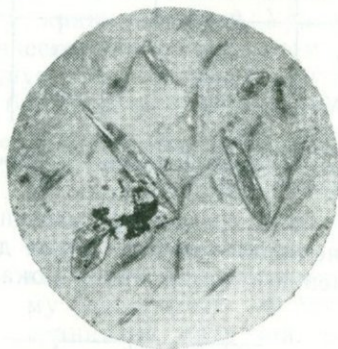


Рис. 12. Столбчатые кристаллы корунда в боксите

включены мелкие реликтовые зерна недегидратированного первичного диаспора. Корунд в бокситах, подвергшихся контактовому метаморфизму (Обуховское месторождение, Актау; на западе Турции), часто образует псевдоморфозы по диаспору. Холоднотемпературный корунд из неметаморфизованных месторождений наблюдается в виде скрытокристаллических, тонкодисперсных масс. Такой корунд, как правило, приурочен к бобовинам и почти всегда наблюдается в их центральной части.

Разновидности. Корунд из черных бобовин бокситов Западноубаганского месторождения имеет несколько большие межплоскостные расстояния на рентгенограммах по сравнению с данными справочников. Вероятно, это объясняется наличием твердого раствора Fe_2O_3 и TiO_2 в корунде. Лаппаран [169] назвал корунд, богатый железом и титаном, таоситом.

В обезжелезненном порошке боксита Западноубаганского месторождения таосит представлен почти изотропными агрегатами желто-зеленого цвета с $N \sim 1,700$.

Парагенезис. Парагенетически корунд в салаирских метаморфизованных бокситах связан с хлоритами, хлоритондом, слюдястыми минералами и маргаритом. В месторождениях островов Наксос и Самос он ассоциирует также с магнетитом, таоситом, дистеном и ставролитом.

Искусственное получение. Искусственный корунд обычно получают путем плавления боксита в электрических печах. Корунд можно изготовить путем кристаллизации: 1) све-

жеосажденного или прокаленного Al_2O_3 с фтористыми соединениями, 2) из силикатных расплавов, пересыщенных Al_2O_3 , 3) из аморфной окиси алюминия в водном растворе под большим давлением.

Все модификации гидроокисей алюминия при нагревании до температуры 1200° переходят в модификацию $\alpha=Al_2O_3$ (корунд).

Поведение в технологическом процессе. При переработке бокситов гидрохимическим методом корунд не вскрывается, при переработке по способу спекания он реагирует с содой, образуя алюминат натрия.

Причиной недоизвлечения глинозема из гиббситовых бокситов месторождений СССР является в основном присутствие в их составе корунда [8]. Корунд был обнаружен в составе гиббситовых бокситов почти всех месторождений СССР. Его количество может быть значительным, а недоизвлечение глинозема из корундосодержащих гиббситовых бокситов при температуре 105° достигает 20%. Примеры таких бокситов и результаты их выщелачивания (%) приведены в табл. 13.

Таблица 13

Месторождение	№ пробы	П. п. п.	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Гиббсит	Корунд	Извлечение Al_2O_3 при $t=105^\circ$	
									теорет.	фактн.
Красноябрьское	17	24,0	41,5	4,0	27,0	1,5	52,6	3,6	91,8	82,8
Темирское	4	24,7	46,2	2,5	23,85	2,4	59,8	5,0	95,4	84,6
Белинское	12	23,2	49,1	5,0	17,2	2,4	59,0	6,5	91,4	78,5
Таунсорское	18	19,2	40,8	3,8	33,0	1,9	47,2	6,7	92,1	75,4
Чадобецкое	T-32	19,0	40,5	3,1	31,5	5,2	49,0	5,8	93,6	79,2
Киргитейское	MT-20	18,7	48,6	3,3	25,3	3,25	53,1	10,6	93,2	71,4

Изоморфные примеси Al_2O_3 в минералах окиси и гидроокиси железа

Промежуточное положение между группами минералов гидроокисей и окиси алюминия, с одной стороны, и гидроокисей и окиси железа, с другой, занимают минералы твердых растворов окисей алюминия и железа.

О наличии в природе алюмосодержащих железных минералов впервые сообщил Г. А. Билибин, обнаруживший в бурожелезистых породах Минусинского района минерал, названный им алюмолимонитом, с химическим составом $n Al_2O_3 \cdot m Fe_2O_3 \cdot n H_2O$ при $m > n$.

В 1952 г. в бокситах Татарского месторождения мы впервые обнаружили минерал с химическим составом, соответствующим

формуле $Al_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 5H_2O$, а также алюмосодержащий гетит. В последующие годы алюмосодержащие минералы окиси и гидрокиси железа были обнаружены в бокситах многих месторождений—амангельдинских, североказахстанских, Чадобецкой группы, Енисейского кряжа, Барзасского. Было предложено называть такие минералы алюмогетитом, алюмолимонитом, алюмомаггемитом и т. п.

Позднее появилось сообщение о присутствии алюмогетита в бокситах Венгрии и алюмогематита в бокситах Греции. Шоймер [191] установил, что содержание $AlOON$ в $\alpha = FeOON$ колеблется от 4,8 до 24,4 мол. %, т. е. в переводе на валовой состав бокситов составляет до 4,5 вес. %.

Ю. И. Ким [55], используя данные рентгенометрического изучения бокситов Тургайского прогиба, попытался количественно оценить степень изоморфизма обнаруженных там алюмогетита и алюмогематита. Содержание $AlOON$ в алюмогетите колеблется от 8 до 34 мол. %, а Al_2O_3 в алюмогематите—3—9 мол.%. В расчете на состав боксита количество Al_2O_3 , изоморфно входящей в гетит и гематит, составляет 1—2, резко до 4,5 вес. %. В 1971 г. Кинг [163] сообщил об обнаружении методом рентгеноструктурного анализа алюмосодержащего гетита в бокситах месторождений о. Ямайка. Однако этот минерал Кинг назвал гетит-диаспором.

Содержание Al_2O_3 в минералах окиси и гидроксиде железа видимо, непостоянное. Указывается, что в синтезированном алюмогематите количество Al_2O_3 не может превышать 15%, так как при содержании 20% на рентгенограммах видны линии корунда.

Ионас и Шоймер [155] синтезировали алюмогетит с содержанием $AlOON$ от 10 до 21—23 мол. % в зависимости от метода. Кинг [169] считает, что в гетит-диспоре из ямайских бокситов может содержаться до 25% Al . Алюмогематит из бокситов Греции имеет состав (%): Fe_2O_3 —84; Al_2O_3 —12; TiO_2 —0,9; SiO_2 —3; V_2O_5 —0,08.

Диагностика. Надежная диагностика алюмосодержащих минералов железа возможна только с применением рентгеноструктурного анализа. Константы a и b решеток этих минералов несколько уменьшены по сравнению с решетками чистых железных минералов, тогда как c остается без изменения. Величина этих констант зависит от содержания алюминия. Уменьшение решетки объясняется тем, что радиус иона трехвалентного железа равен 0,67Å, а алюминия только 0,56Å.

И. Л. Скрипка также отметил уменьшение межплоскостных расстояний на дебаеграммах маггемита из бокситов Барзасского месторождения.

Ионас [154] установил возможность определения изоморфной примеси Al в гетите также методом ИК-спектроскопии. С увеличением содержания Al происходит закономерное смещение характеристических линий чистого гетита от 800 и 897 cm^{-1} в об-

ласть повышенных значений. Для алюмогетита из боксита Гвиней, содержащего 23% $AlOON$, эти линии были 815 и 925 cm^{-1} .

Шоймер [191] составил номограмму, позволяющую вычислять содержание Al_2O_3 в алюмогетите.

Поведение в технологическом процессе. При переработке бокситов методом Байера в условиях, принятых в глиноземной промышленности, алюмосодержащие минералы железа не растворяются. Окись алюминия, заключенная в них, теряется. Исследованиями Кинга [163] показано, что при 250° гетит-диаспор превращается в гематит или в шпинель. Полнота этого превращения зависит от времени обработки и количества присутствующего в процессе $Ca(OH)_2$ без которого гетит-диаспор не вскрывается.

В. АЛЮМОСИЛИКАТЫ

Минералы свободного глинозема генетически тесно связаны с каолинитом и галлуазитом, а также с группой гидрослюд и с некоторыми другими минералами из класса алюмосиликатов.

Минералообразование этой ассоциации исследовано в системе $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ [189]. Эта система изучена в условиях значительных температур и давлений, что заставляет очень осторожно использовать ее для объяснения процессов минералообразования в бокситах. Минеральные формы в системе $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ многочисленны. Окислы представлены минералами группы кварца, корундом водой; бинарные соединения в системе $Al_2O_3 - SiO_2$ — минералами группы кианита, а в системе $Al_2O_3 - H_2O$ — гиббситом, бёмитом и диаспором. Тройные соединения находятся в форме минералов группы каолинита, галлуазита, пирофиллита, бейделлита, монтмориллонита.

В бокситах наблюдаются следующие минеральные ассоциации, отвечающие системе $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$:

- 1) гиббсит + галлуазит,
- 2) гиббсит + каолинит (диккит),
- 3) бёмит + каолинит,
- 4) бёмит + гиббсит + каолинит,
- 5) бёмит + диаспор + каолинит (диккит, накрит),
- 6) кварц (кварцин, опал) + гиббсит + каолинит,
- 7) диаспор + пирофиллит.

Безводные минералы (Al_2O_3 и SiO_2) установлены только в бокситах, подвергшихся метаморфизму. Кианит и силлиманит присутствуют в качестве аксессуарных компонентов в бокситах месторождений острова Наксос.

Силлиманитсодержащие породы в Намакваленде (Южная Африка) считаются метаморфизованными бокситами. С метаморфизмом бокситов и высокоглиноземистых глин архейского возраста связывается образование многочисленных месторождений корунда, силлиманита и кианита на севере Индии.

Монтмориллонит присутствует в бокситах южноукраинских месторождений.

Наиболее распространенным глинистым минералом в бокситах является каолинит. В очень малом количестве и не во всех месторождениях отмечено присутствие его полиморфных модификаций — диккита и накрита.

Каолинит (диккит, накрит) $H_4Al_2Si_2O_9$; $Al_4(Si_4O_{10}) \cdot (OH)_8$; $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

Каолинит является порообразующим минералом бокситов большинства месторождений трехгидратного и моногидратного типов. Содержание его в бокситах колеблется в широких пределах; верхний определяется технологическими требованиями.

Каолинит в бокситах обычно относят к терригенным минералам или считают его возникшим в связи с процессами дебокситизации.

Распространенность, характер выделения, генезис каолинита находятся в зависимости от минерального типа боксита.

В диаспоровых бокситах каолинит наблюдается в относительно больших количествах, в бёмитовых нередко является порообразующим минералом.

Диккит — вообще редкий минерал, установлен впервые (1947 г.) в бокситах Североуральского, а затем Боксонского, Тартарского и Краснооктябрьского месторождений. Позднее он описан Бардоши [110] в бокситах месторождения Шюмег и Халибма, Венгрия. Диккит образует конкреции у кровли и в почве залежей. Накрит обнаружен нами в бокситах североуральских месторождений. Е. С. Гуткин [46] подробно описал диккит из бокситов североуральских месторождений.

Облик кристаллов и форма выделения. В бокситах каолинит представлен обычно скрытокристаллическими и тонкодисперсными скоплениями, а также мелкочешуйчатыми агрегатами. Отдельные кристаллы в иммерсионных препаратах имеют гексагональный облик. В глинистых разностях и глинистых породах бокситоносных толщ часто наблюдаются червеобразные агрегаты.

Диккит встречается в виде гексагональных табличек и порошкообразных масс; порошкообразным может быть также и накрит.

В цементирующей массе каолинит образует небольшие скопления чешуек различной величины или замещает вещество бобовин. В некоторых разновидностях диаспоровых бокситов каолинитом сложена цементирующая масса, в которой расположены бобовины, состоящие из диаспора. Он выполняет также многочисленные микротрещинки в боксите, секущие как цемент, так и бобовины (рис. 13). Жилки могут быть мономинеральные каолинитовые или каолинит-диаспоровые и каолинит-кальцитовые.

Химический состав каолиновых минералов (%) представлен в табл. 14.

Таблица 14

Окислы	1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃	39,5	38,8	38,35	37,39	38,41	40,2	36,40
SiO ₂	46,5	46,3	44,60	38,63	45,86	42,63	40,36
H ₂ O	14,0	13,9	13,45	20,74	13,93	13,77	18,81
Fe ₂ O ₃	—	0,54	0,56	2,70	0,59	1,11	0,20
TiO ₂	—	0,27	0,05	0,25	Следы	1,55	—

1—теоретический; 2—по Бенеславскому, жильный каолинит, североуральское месторождение; 3—по Гладковскому и Гуткину, каолинит—продукт выветривания, североуральские месторождения; 4—по Бардоши, каолинит из месторождения Нирад-Изалойор (ВНР); 5—по Гуткину, дикиит—продукт выветривания, североуральские месторождения; 6—по Бардоши, дикиит из боксита месторождения Шюмер (ВНР); 7—по Гладковскому и Гуткину, аллофан—североуральские месторождения.



Рис. 13. Развитие каолинита по микротрещинам в боксите

Оптические константы представлены в табл. 15.

Удельный вес 2,58—2,60.

Растворимость. В HCl и HNO₃ почти не растворяется, в H₂SO₄ разлагается при нагревании сравнительно легко, в щелочах растворяется при нагревании свыше 150°.

Диагностика. Яснокристаллические формы каолинита отчетливо определяются в прозрачных шлифах, скрытокристаллический каолинит наиболее надежно диагностируется иммерсионным методом в порошках, предварительно окрашенных органическим красителем — малахитовой зеленой. Каолинит окрашивается в голубой цвет с аномальной интерференционной окраской желтовато-зеленой, оранжево-красной, красно-фиолетовой.

Константы	Каолинит	Диксит	Накрит
N_g	1,566	1,566	1,563
N_m	1,565	1,562	1,562
N_p	1,561	1,560	1,557
$2V$	36—42°, реже 50°	+52° до 80°	-40° до 90°
aNm	2,0—3,5°	15—20°	10—12°
Оптическая ориентировка	Отрицательный	Положительный	Отрицательный, изредка положительный

Термическая характеристика. Кривая нагревания имеет эндотермический эффект при 550° и экзотермический при 1021° (рис. 14 а, б).

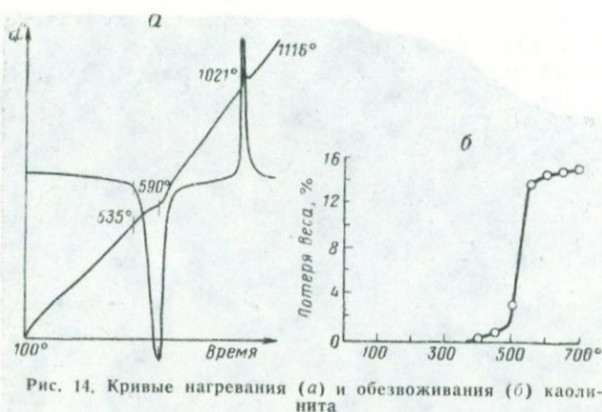


Рис. 14. Кривые нагревания (а) и обезвоживания (б) каолинита

Парагенезис. Каолинит образует скопления в бобовинах и в цементирующей массе, а также слагает жилки.

Наблюдается обычно в хорошо раскристаллизованных разностях боксита; микроскопически в скрытокристаллическом или коллоидном веществе не обнаруживается. Часто чешуйки каолинита в виде небольших скоплений как бы цементируют кристаллы диаспора и гиббсита; с бёмитом каолинит образует общие агрегаты; такой характер проявления каолинита свидетельствует о его сингенетичном с основным веществом боксита происхождении. Связь каолинита с первичным веществом боксита определяется наличием взаимопереходов от изотропной массы к янокристаллическим крупным чешуйкам через мелкодисперсные агрегаты.

В бокситах некоторых месторождений (Тургайское, Степное; СССР; Бихарское, СРП) вместе с каолинитом встречается галуазит. Каолинит выполняет трещинки или замещает выще-

лоченное вещество бобовин, галлуазит обычно вкраплен в массу, цементирующую бобовины.

В прожилках и жеодах каолинит образуется при перегруппировке элементов в процессе формирования бокситов. Наблюдаются взаимопрососшие кристаллы диаспора и каолинита

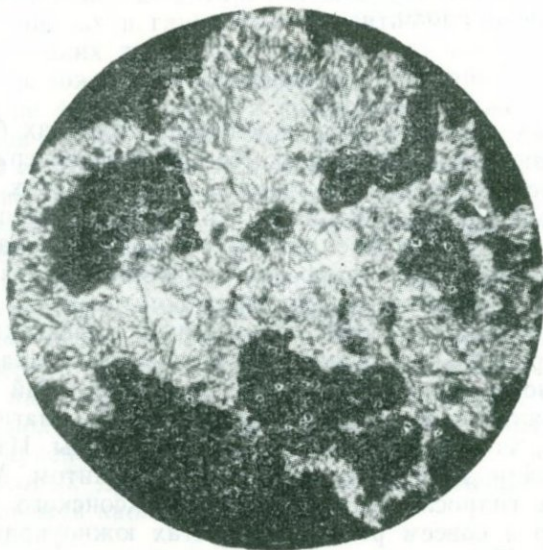


Рис. 15. Взаимопрососание каолинита и диаспора; жеода в боксите (Североуральское месторождение). $\times 40$

(рис. 15), гиббсита и каолинита, свидетельствующие о том, что каолинит и эти минералы образовались из единого первичного вещества.

В североуральских месторождениях в зонах тектонических нарушений имеются брекчиеподобные бокситы с цементом из диккита.

Характерна частая ассоциация каолинита с диаспором позднейших генераций. В зальбандах многочисленных каолинитовых прожилок, секущих северо уральские и румынские бокситы, обычно наблюдаются оторочки из идиоморфных кристаллов диаспора.

Генетически образование диккита связано с сидеритизацией или хлоритизацией бокситов, т. е. с восстановительным процессом. По Е. С. Гуткину [46], диккит ассоциирует с аллофаном и галлуазитом. Считают, что все эти минералы имеют геопергенное происхождение.

Поведение в технологическом процессе. Кремнезем каолинита реагирует со щелочью, образуя растворимый силикат натрия, взаимодействующий с находящимся в растворе алюминатом натрия. Продукт реакции—алюмонатриевый си-

ликат ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), выпадая в осадок и удаляясь с красным шламом, вызывает потери щелочи. При переработке бокситов по гидрохимическому методу большое количество каолинита отрицательно влияет на полноту отделения алюминатных растворов от шлама и на скорость его отстаивания. При содержании в бокситах каолинита более 30% отстаивание идет очень плохо.

Гидрослюды и слюды

В бокситах многих месторождений и в породах бокситоносных толщ известны гидрослюды. Наибольшее содержание этих минералов установлено в бокситах южнотиманских и Североонежского месторождений. Здесь гидрослюды ассоциируют с гиббситом, бёмитом и каолинитом. В бокситах наблюдалось стадийное превращение гидрослюды в гиббсит через каолинит. Место, которое занимает в этом ряду бёмит, неясно. Возможно, у бёмита имеется свой собственный путь развития, который проходит параллельно с указанным процессом. Однако существует вероятность, что бёмит, обычно представленный в бокситах скрытокристаллическим веществом, не всегда диагностируется в продуктах, замещающих листочки гидрослюды. Известны отдельные случаи замещения гидрослюды бёмитом. Менее распространены гидрослюды в бокситах Боксонского и Краснооктябрьского и совсем редко в бокситах южноукраинских месторождений. Парагенетическая ассоциация гидрослюды здесь такая же, как и в Североонежском. Выделить гидрослюду из бокситов не удалось, и поэтому ее характеристика ограничивается оптическими константами. Гидрослюда из бокситов Североонежского месторождения имеет $N = 1,597$, $Ng - Np = 0,027$. Колеблются эти константы в широких пределах в связи с изменением состава. Гидрослюда в североонежских и боксонских относится к гидромусковитовому типу.

Значение порообразующего минерала гидрослюды приобретает в породах бокситоносных толщ многих районов. В Амангельдинском и Краснооктябрьском бокситовых районах (Северный Казахстан) в основании бокситоносных толщ залегают серые и пестроцветные каолиновые глины, книзу сменяющиеся глинами преимущественно гидрослюдистого состава. Слюдopodobный минерал из нижней части бокситоносной толщи Краснооктябрьского месторождения определен как иллит. Для него характерны: $Ng = 1,578$ и $Ng - Np = 0,012$. Это совпадает с данными Грима для светопреломления иллита — 1,570—1,580, свидетельствует о мусковитовой структуре исследованного иллита. Иллит интенсивно окрашивается малахитовой зеленой в синий цвет с темно-зеленой аномальной интерференционной окраской.

Электроннографическими исследованиями установлено, что гидрослюда, входящая в состав некоторых образцов олив-

ково-табачных глин из нижней части разреза бокситоносной толщи Краснооктябрьского района, имеет глауконитовый тип, о чем свидетельствуют параметры ее решетки: $a=5,16\text{Å}$; $b=8,96\text{Å}$; $c=10,0\text{Å}$; $\beta=100^{\circ}40'$.

Мусковит обнаружен в бокситах Североонежского и Татарского месторождений. В Татарском месторождении он наблюдается в каменистых и глинистых бокситах в цементирующей массе в виде редких листочков. Значительно чаще встречается в глинах, сопровождающих бокситы. В большинстве случаев двупреломление этого минерала значительно ниже, чем у типичного мусковита, что может указывать на его гидратацию.

Минералы из группы гидрослюды в бокситах имеют двойное происхождение: это либо различные формы изменений терригенного и реликтового материала, либо новообразования, синтезированные в бокситовом веществе.

Терригенный и реликтовый комплексы, при изменении которых могли образоваться гидрослюды, были представлены в основном полевошпатовыми породами. Они установлены в бокситах многих месторождений. Как правило, полевые шпаты наблюдаются в виде скелетных форм или псевдоморфоз по ним. Замещенные полевые шпаты мы обнаружили в бокситах южноукраинских, краснооктябрьского, Кушмурунского, Североонежского и некоторых других месторождений. Замещающими минералами являются каолинит или гиббсит.

Пирофиллит, маргарит, хлоритоид

Пирофиллит в бокситах впервые отметил Ф. Тучан [193] при описании месторождения Лика в Югославии, но, видимо, его определение ошибочно. Мы установили пирофиллит и слюды также в бокситах Боксонского и Спасского месторождений, видимо, являющихся наиболее древними из известных на земном шаре.

Маргарит и хлоритоид — минералы из группы хрупких слюд — входят в состав термально метаморфизованных бокситов Обуховского месторождения (Салаир, Актау и Джелаир), района г. Милас, о-ов Самос и Наксос.

Маргарит представляет собой крупные, до 0,3 мм чешуйки, образующие значительные скопления или веерообразные сростки с волнистым погасанием. Чешуйки маргарита обычно бесцветные. Показатель преломления — 1,620—1,630. Термограмма приведена на рис. 16.

В месторождениях Актау и в районе

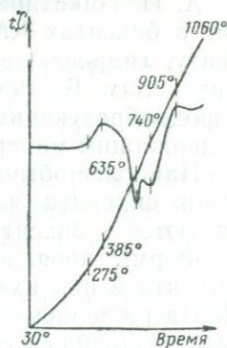


Рис. 16. Кривая нагревания маргарита (месторождение Актау, УзССР)

г. Милас маргарит появляется в последние этапы минералообразования, замещая собой диаспор и даже корунд. Обычно маргарит ассоциирует со слюдой типа мусковита. При поверхностных изменениях по маргариту образуются гидрослюда и хлорит.

Хлоритоид образует таблитчатые, удлиненно-призматические бесцветные, зеленоватые и голубоватые листочки. Показатель преломления — 1,715—1,730.

Полевые шпаты

Д. С. Белянкин и др. [7], Э. Н. Неманова [78], Е. Н. Молдаванцев [76] указывали на присутствие полевых шпатов в североуральских бокситах.

Скелетные формы полевых шпатов наблюдались в бокситах Краснооктябрьского и других месторождений Северного Казахстана. Они представляют собой агрегаты гиббсита с глинистым веществом неустановленного состава, образующими псевдоморфозы по полевым шпатам. В последних отчетливо наблюдаются унаследованные линии спайности в наиболее хорошо откристаллизованных и крупных зернах гиббсита.

Хлориты

Хлориты входят в состав бокситов многих месторождений разных генетических и минералогических типов. Наибольшим распространением пользуется шамозит. Кроме того, в бокситах установлены: дафнит, тюрингит, амезит, клинохлор, кемерерит, а также плохо раскристаллизованное хлоритовое вещество. Проведенные исследования позволяют считать, что хлориты в основном являются вторичными минералами.

Шамозит является наиболее распространенным хлоритом в бокситах.

А. П. Никитина и В. И. Сиротин [80] указывают, что шамозит в бокситах КМА образует псевдоморфозы по бёмиту, гиббситу, гидрослуде, гидрохлориту, серициту, мартиту и другим минералам. В месторождении района КМА шамозит становится порообразующим и на многих участках основным кремнеземсодержащим минералом.

Наиболее обычным является образование хлоритов при окислении сидерита, часто также вторично. Вероятно, хлориты, образуются в бокситах на последнем этапе минералообразования.

Формы проявления хлоритов в бокситах свидетельствуют о том, что в них имеется несколько генераций этих минералов. Подтверждением является наличие реакционных каемок шамозита позднейшей генерации вокруг шамозита первой генерации.

Структура. Шамозит имеет двуслойную каолинитоподобную решетку. Кристаллохимической особенностью шамозитов

является наличие в их составе алюминия в четверной и шестерной координациях. Они представлены ромбической и моноклинной разновидностями.

Облик кристаллов и форма выделения. Морфологически хлориты представлены скрытокристаллическим и дисперсным веществом, чешуйчатыми, радиально-волокнистыми агрегатами и правильными табличками (рис. 17).



Рис. 17. Радиально-волокнистые агрегаты хлорита в бокситах Кайракского месторождения УзССР. $\times 40$

Лентохлориты и хлориты в основном наблюдаются в бокситовом веществе, а также заполняют поры и трещины.

Химический состав хлоритов (вес. %) представлен в табл. 16.

В бокситах Франции Кайлер, Энен и Побегин [118] обнаружили новый вид высокоглиноземистого хлорита, имеющего предположительно структурную формулу $(\text{Si}_{2,7} \cdot \text{Al}_{1,3}) (\text{Al}_{2,15}) \cdot \text{Al}_{2,15} \times \text{Fe}_{0,03} \cdot \text{Fe}_{0,02} \cdot \text{O}_{14}$.

На высокое содержание Al_2O_3 при относительно низком содержании SiO_2 в шамозите из бокситов КМА указывают А. П. Никитина и В. И. Сиротин [80]. Железо в таких шамозитах находится главным образом в закисной форме, количество его от общего содержания Fe составляет 50—70%.

Таблица 16

Окислы	Шамозит			Дафинит	Бавалит
	1	2	3	4	5
FeO	18,94	37,00	18,68	38,29	43,1—30,6
Fe ₂ O ₃	4,55	3,3	12,32	2,03	0,67—8,0
Al ₂ O ₃	27,12	28,20	21,71	27,7	21,4—24,9
SiO ₂	33,08	18,32	28,69	19,5	22,3—21,40
H ₂ O	11,28	11,15	9,93	10,46	0,0—0,15
MgO	1,34	0,78	5,05	1,36	2,3—4,4
CaO	1,61	0,74	1,41	—	0,15—8,0
TiO ₂	0,15	сл.	0,6	—	—
MnO	0,00	0,00	0,00	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—
CO ₂	—	—	—	—	—

1, 2, 3—Яковлевское месторождение, по Никитиной и Сиротину; 4, 5—Соколовское месторождение, по Луканиной.

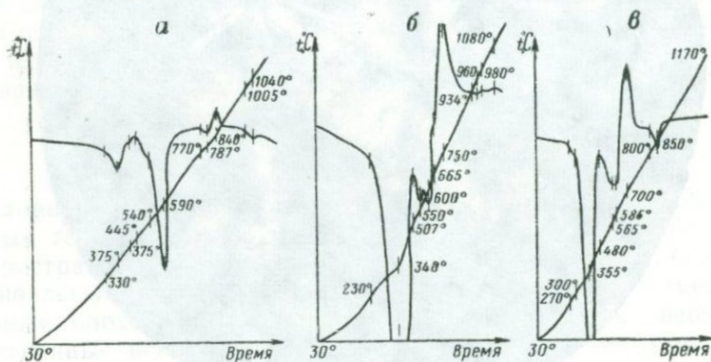


Рис. 18. Кривые нагревания магниальных хлоритов из бокситов КМА (а, б, в)

Оптические константы. Вследствие обычной дисперсности хлоритового вещества в бокситах устанавливается только его средний показатель преломления: у крупных листочков дафинита из бокситов Ивдельского месторождения $N_g=1,672$, $N_p=1,658$; плеохроизм от светло-зеленого и бледно-желтого по N_p до темно-зеленого и зеленовато-бурого по N_g .

Удельный вес 3,03—3,40.

Твердость 2,0—3,0.

Растворимость. Легко растворяется в HCl с выделением студенистого кремнезема.

Термическая характеристика. Кривые нагревания магниальных хлоритов из бокситов Белгородской области (КМА) приведены на рис. 18.

Поведение в технологическом процессе. Как правило, хлориты при переработке бокситов по методу Байера ведут себя как каолинит и подобные ему минералы, а также

кварц. Кремнезем из состава хлоритов идет на образование алюмонатриевого силиката. В последнее время установлено, что некоторые шамозиты ведут себя иначе. Выше указывалась, что алюминий в шамозитах может находиться в четверной и шестерной координациях. Известно, что четверная координация Al является неустойчивой. Соотношением в шамозитах этих двух модификаций Al, видимо, определяется их поведение в байеровском процессе. При преобладании инертными или менее активными при выщелачивании бокситов, чем каолинит.

Анальцим и цеолиты

В составе бокситов описаны цеолиты: шабазит [рис. 19], филлипсит, феррьерит, гейландит, гармотом. Первые три минерала наблюдаются в североуральских, остальные в среднеуральских бокситах. Цеолиты выполняют трещинки и поры в боксите, образуя скопления неправильной формы или инкрустируя стенки в виде корочек, щеток друз и отдельных хорошо развитых кристаллов. Шабазит и филлипсит обычно находятся вместе и ассоциируют с кальцитом. Кальцит, халцедон и некоторые другие



Рис. 19. Шабазит в боксите Североонежского месторождения. Нат. вел.

минералы имеют такой же характер выделения, как цеолиты. Это позволяет считать, что они иногда могут быть генетически близкими.

На широкое развитие анальцима и цеолитов в бокситах и подстилающих их породах Североонежского месторождения указывают Э. А. Кальберг и Е. П. Левандо [52]. Цеолит, определенный и как филлипсит, образует сноповидно-лучистые скопления, переходящие в столбчатые кристаллы, или выделяется в виде сферолитов. Анальцим окружает в виде каемок обломки измененного пирита. Предполагается, что анальцим и цеолиты были частично замещены каолинитом с весьма несовершенной структурой и послужили вместе с ним материалом для образования бёмита.

Цеолиты обнаружены в сильно измененных бокситах Кайраковского месторождения. Они выполняют многочисленные поры в породе и, видимо, представляют в ней одну из последних фаз минералообразования.

Г. КАРБОНАТЫ АЛЮМИНИЯ

Алюмогидрокальцит $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Известен в бокситах североуральских и Бурнинского месторождений. В первых он обычно ассоциирует с кальцитом и диаспором позднейшей генерации (рис. 20).

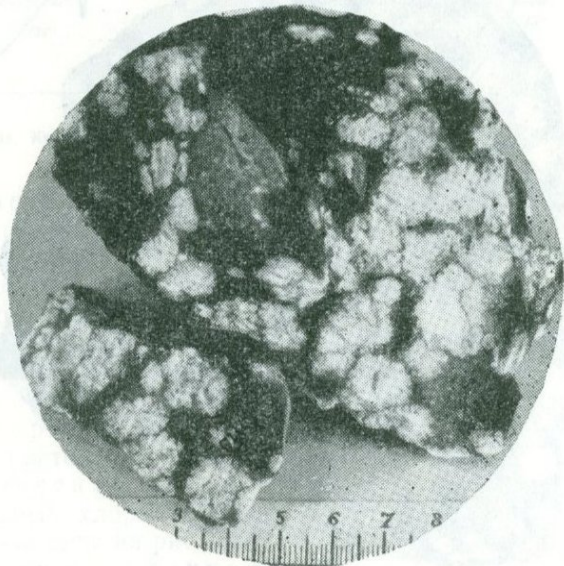


Рис. 20. Алюмогидрокальцит в порах красного боксита (Североуральское месторождение). $\frac{3}{4}$ нат. вел.

Давсонит

Основной карбонат алюминия и натрия $\text{NaAl}[\text{OH}_2][\text{CO}_3]$ ромб системы. Белые радиально-лучистые, игольчатые или пластинчатые кристаллы с совершенной спайностью. Твердость 3; удельный вес 2,40, $Np=1,466$, $Ng=1,596$. Давсонит — минерал, бывший ранее известным только как продукт разрушения глиноземсодержащих минералов; не встречающийся в бокситах. В последние годы в США, штат Вайоминг, найдены крупные пластобразные залежи давсонитовых пород, которые рассматриваются как возможный источник глинозема.

Д. СУЛЬФАТЫ АЛЮМИНИЯ

Алунит

В бокситах Тургайского, Кара-Кульского, Ащесайского, Журавлинского, Подмосковного, а также Нирадского и Гантского (ВНР) месторождений присутствуют стяжения алунита.

Происхождение алунита в бокситах указанных месторождений, видимо, связано с инфильтрацией вод из гипсоносных и соленосных отложений, лежащих выше бокситовой толщи.

Алюминит

Алюминит установлен в бокситах многих месторождений Венгрии. Впервые на его присутствие в бокситах месторождения Гант указал Гедеон [134]. Затем этот минерал из месторождений бокситоносного района Сец был подробно изучен Бардошши и Сайго [111]. Алюминит образует гнезда размером 1—4 см в поперечнике в глиноподобных кирпично-красных бокситах.

Термографическая характеристика алюминита приведена на рис. 21. Химические составы алюминита (%) даются в табл. 17.

Таблица 17

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3	29,59	31,82	37,29	37,54	38,54	39,06	39,18
SO_3	23,9	21,28	35,55	37,93	37,30	28,85	30,13
H_2O^+	21,58	24,54	15,66	—	16,06	16,58	17,52
H_2O^-	23,18	22,80	—	—	—	—	—
K_2O	0,20	0,00	9,55	4,70	0,23	0,42	0,15
Na_2O	0,50	0,00	—	4,64	6,63	4,74	5,07
SiO_2	0,71	0,031	5,59	Сл.	0,32	8,65	3,54
Fe_2O_3	0,07	0,00	0,59	0,07	0,13	0,75	3,00
TiO_2	0,17	0,00	Сл.	Сл.	0,10	0,36	0,48
CaO	0,12	0,34	0,39	Сл.	—	—	—
MgO	0,01	0,29	0,16	Сл.	—	—	—

Алюминит месторождений Сец—1 и Гант—2; алунит месторождений Кара-Куль, по Бурукову и Яншину—3, Тургайского—4, Нирад-Дарвашто, по Бардошши—5, 6, 7.

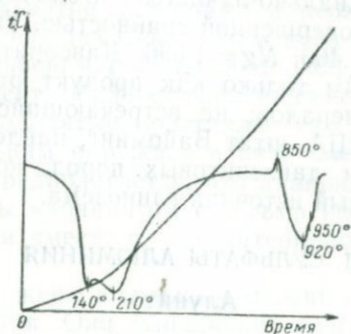


Рис. 21. Кривая нагревания алюминита из бокситов ВНР

КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

Содержание окиси кремния в бокситах колеблется в широких пределах. Ее относительный максимум определяется отношением содержания глинозема к кремнезему, которое по ГОСТ 972—50 не должно быть меньше 2,6. Установить среднее содержание кремнезема вообще или для отдельных генетических типов боксита невозможно. Отсутствует определенная закономерная зависимость содержания кремнезема от других компонентов боксита или от геологических условий: состава и положения вмещающих, главным образом подстилающих пород, областей сноса и геоструктурных особенностей.

Кремнезем в бокситах находится в свободном и связанном видах. Он может входить также в минералы свободной гидрокиси алюминия в форме различного типа твердых растворов, но пока эта форма кремнекислот недостаточно изучена.

Минеральная форма кремнийсодержащих соединений в бокситах моногидратного и трехгидратного типов в основном одинакова. Некоторое различие заключается в содержании кварца: в трехгидратных бокситах его больше, в моногидратных меньше или он отсутствует совершенно. В составе бокситов окись кремния может быть представлена: 1) свободной кремнекислотой: кварцем, халцедоном, опалом и кварцитом; 2) различными силикатами.

Основными носителями кремнезема в бокситах являются каолинит, галлуазит, хлориты и гидрослюды. Небольшое количество кремнезема может также входить в состав диаспора, бёмита и гиббсита. Е. В. Рожкова и А. Н. Лямина [87, 88] допускают содержание кремнезема в составе бёмита до 16,26% и в диаспоре до 13,51%. По их мнению, с увеличением содержания кремне-

зема уменьшается удельный вес минералов гидратов глинозема и изменяются показатели преломления, а у диаспора и двупреломления. Окись кремния присутствует в диаспоровых и бёмитовых породах в форме опала и образует, по-видимому, цемент между зернами этих минералов, а не входит в форме твердых растворов в состав минералов.

Указания на высокое содержание кремнезема в диаспоре и гибbsite во многих случаях ошибочны, что связано с трудностью выделения монофракций этих минералов. Последнее приводило к тому, что исследовались фракции тонкосмешанных или даже взаимопрососших минералов свободного глинозема с алюмосиликатами или свободным кремнеземом.

Аллен [109] описал своеобразный вид кремнезема диаспоровых глин (бокситов) Джорджии. Это — кремнистое желе, засыхающее на воздухе в течение нескольких часов и приобретающее свойства опала (изотропен, $N=1,465$). Высушенное при комнатной температуре желе пересекалось типичными трещинами усыхания коллоида: на рентгенограммах вещества видны линии кристаллита и многочисленные линии опала. Химический состав кремниевого желе, (%): SiO_2 72,49; Al_2O_3 8,84; Fe_2O_3 3,22; TiO_2 0,90; CaO — нет, MgO — следы; SO_3 0,72; P_2O_5 0,1; п. п. п. — 7,73. Скопления кремниевого желе очень значительны: из одной полости боксита было собрано 1,14 л.

В Мурлином месторождении (Енисейский кряж) обнаружен скрытокристаллический кремнезем с примесью небольшого количества каолинита (%): п. п. п. 1,8; SiO_2 89,05; Al_2O_3 1,65; Fe_2O_3 4,0; FeO 0,25; TiO_2 0,25; CaO 0,04; MgO — следы; P_2O_5 0,15; Na_2O 0,12; SO_3 0,25; CO_2 0,11.

Кварц

Содержание кварца в бокситах СССР обычно не превышает 3—5%, только на некоторых участках Смелянского месторождения его содержание 15—20%. Кварц присутствует во всех разновидностях бокситов, но в низкремнистом боксите с ясно выраженной бобовой структурой он часто является преобладающим минералом — носителем кремнезема. Кварц в каменистых бокситах входит в состав как бобовин, так и цементирующего их вещества. Он обычно представлен угловатыми зернами в срезах шлифов, часто имеющими треугольную форму. Округлые зерна наблюдаются редко. В последнем случае они несут отчетливые следы внешней коррозии. Зерна кварца иногда замещены сидеритом и гиббситом. В цементирующей бобовины массе часто наблюдаются угловатые зерна кварца, окруженные железистым веществом.

Сростки различно ориентированных кристаллов кварца или кварца с другими минералами изверженных пород, присутствующими в бокситах, наблюдались очень редко. Менее известен и совсем не описан, но также пользуется распространением в бок-

ситах кварц в виде правильно образованных кристаллов. Друзы горного хрусталя наблюдались Д. А. Шильниковым и нами в палеозойских бокситах североуральских месторождений, Е. Н. Куземкиной в третичных бокситах Темирского месторождения. В бокситах Боксонского месторождения мы обнаружили кварц в виде тончайших пленок на плоскостях кливажа. Присутствие аутигенного горного хрусталя широко известно в нематоморфизованных корах выветривания. В коре выветривания, развитой на ультраосновных породах в Серовском районе, Е. Н. Куземкина вместе с гиббситом нашла прекрасные кристаллы горного хрусталя.

Совершенные бипирамидальные кристаллы кварца обнаружены Груббом [140] в верхней части разреза залежи остаточных бокситов штата Джохор, Малайзия. Хумберт [151] наблюдал кристаллы вторичного кварца в латеритном профиле на о. Новая Гвинея. Форма зерен кварца, часто характеризующихся сильным развитием призмы, свидетельствуют об их образовании в условиях низких температур.

Халцедон особенно часто наблюдается в североонежских и тихвинских бёмито-гиббситовых бокситах. Он образует неправильные участки в бёмитовой, обычно скрытокристаллической массе. Кварцит в североонежских бокситах представлен бесформенными скоплениями в цементирующей массе, отчетливо определяющимися по характерному радиальному расположению волокон.

В бокситах Сор-Кульского месторождения наблюдается кварцит, нарастающий на кристаллы гиббсита второй генерации, которые выполняют пространство между бобовинами. В бёмито-гиббситовых бокситах наблюдается некоторое количество кристаллического кварца.

В нераскристиаллизованных участках гиббситовых бокситов отмечаются бесформенные мутные выделения, как бы заполняющие пространство между кристаллами гиббсита. Это — халцедон или переходные формы к кварцу. Часто трудно бывает заметить границы халцедона с вмещающей массой.

Опал обычно встречается в виде глобулей в бокситах со слабораскристиаллизованным веществом.

Химический состав. Химические анализы минералов свободного кремнезема из бокситов не производились.

Растворимость. В кислотах, кроме фтористо-водородной, не растворяются. В щелочах растворяются: кварц на холоду с трудом, при повышенной температуре значительно; остальные формы довольно легко растворяются.

Диагностика. Кварц легко определяется в шлифах по оптическим свойствам, особенно по характерному волнистому погасанию; опал — по глобулярной форме и черному коноскопическому кресту, свойственному коллоидальным веществам. Халцедон, кварцит и опал в шлифах наблюдаются редко, обычно

концентрируются и определяются в иммерсионных препаратах, приготовленных из легкой фракции с удельным весом $< 2,8$. Они отличаются от ассоциирующих с ними глинистых минералов по более низкому показателю преломления и невосприимчивости к окрашиванию.

Кварц дает очень характерные рефлексы на рентгенограммах.

Термическая характеристика. В железистых бокситах, где кварц маскируется окислами железа, он надежно определяется дифференциально-термическим анализом (рис. 22 а, б).

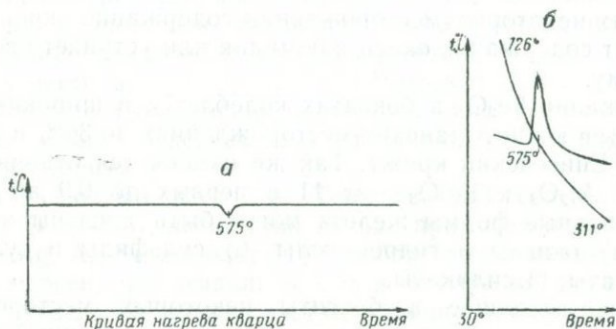


Рис. 22. Кривая нагревания (а) и охлаждения (б) кварца

Замещение. Кластический кварц замещается кальцитом, сидеритом и гиббситом.

Поведение в технологическом процессе. Кварц при 105° со щелочью не реагирует. При повышении температуры свыше 190° кварц ведет себя в процессе Байера аналогично кремнезему каолинита, образуя алюмонатриевый силикат. Другие минералы свободной окиси кремния в процессе Байера реагируют с окисью натрия начиная со 105° , вызывая потери щелочи.

Таблица 18

Месторождение	№ образца	Содержание, %				Извлечение, Al_2O_3 , %	
		Al_2O_3	SiO_2			теоретическое	фактическое
			общее	активное	неактивное		
Чадобецкое	4—64	48,0	1,0	0,2	0,8	98,3	99,7
»	36—64	41,9	1,6	0,9	0,7	96,7	98,1
Мурлиное	23	5,2	5,5	4,9	2,2	87,0	97,5
Майбалькское	2—61	45,0	3,8	2,3	1,5	92,8	95,4
Смелянское	1—62	45,0	20,6	6,0	14,6	61,1	88,6

В процессе спекания все формы окиси кремния вступают в реакцию с окисью кальция и, следовательно, отягачают процесс.

Извлечение глинозема рассчитывают при допущении, что весь кремнезем из боксита является реакционно способным и связывается в алюмонатриевый силикат (табл. 18).

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

Железосодержащие минералы являются одним из главных породообразующих компонентов бокситов. По своему содержанию окись железа находится на втором месте после глинозема. В бокситах некоторых месторождений содержание окиси железа превышает содержание окиси алюминия или уступает свое место кремнезему.

Содержание Fe_2O_3 в бокситах колеблется в широких пределах: от 5% в южнотиманских месторождениях до 36% в Мурыжнинском (Енисейский край). Так же изменяется отношение содержания Al_2O_3 к Fe_2O_3 — от 11 в первых до 0,9 во вторых.

Минеральные формы железа могут быть сведены в четыре группы: а) окислы и гидроокислы; б) сульфиды и сульфаты; в) карбонаты; г) силикаты.

Железо, входящее в бокситы некоторых месторождений СССР, распределяется следующим образом по важнейшим железосодержащим минералам (табл. 19).

Таблица 19

Месторождение	Fe, связанное, %			
	в гематите	в сидерите	в хлорите	в пирите
Североуральские	5—85	0—20	1—50	0—60
Амгелдынские	95—99	0—2,5	—	0,5—2,0
Краснооктябрьское	15—85	12—73	3—10	0,5—4
Южнотиманские	3—92	2—60	0—8	5—85
Висловское	15—70	—	20—85	—
Беленихинское	10—16	1—48	40—90	—
Тавричанское	75—85	3—15	7—10	—

Количественно окись железа одинаково распределена между бобовинами и цементирующей массой. Качественная же характеристика соединений железа в этих структурных элементах совершенно различная.

Гематит $\alpha-Fe_2O_3$

Гематит может быть представлен полно- и скрытокристаллической разностями.

Облик кристаллов и форма выделения. Гематит наблюдается в виде мелких чешуек, довольно равномерно рас-

пределенных в массе боксита. Реже он встречается в форме мономинеральных скоплений, прожилок, каемок вокруг бобовин.

Гематит входит в состав бобовин и цементирующей массы. Минералы окиси и гидроокиси железа в бобовинах и в цементе во многих случаях имеют колломорфно-зональную структуру, причем нередко зоны гематита чередуются с зонами гетита и минералов свободной гидроокиси алюминия.

Скрытокристаллический тонкодисперсный гематит, а также гематогель наблюдаются в цементе бобовин. Эти формы характерны как для раскристаллизованных, так и для нераскристаллизованных разностей и составляют до 85% всей окиси железа, входящей в состав моногидратных бокситов.

Очень часто в диаспоровых и бёмитовых (североуральские, южноуральские и румынские месторождения) и значительно реже в гиббситовых бокситах гематит наблюдается в виде псевдоморфоз по пириту.

Химический состав. Теоретический состав гематита: Fe 69,94; O 30,06%, но обычно в виде примесей в нем встречаются Ti, Mg, Al, Si, а также H₂O. В бокситах гематит настолько тонкодисперсен, что выделить его в чистом виде не удастся.

Оптические константы. Обычно непрозрачен. При толщине пластинок 0,1 мм просвечивает темно-красным до желто-бурого цветов. Оптически отрицателен, $Nm=3,01$ (желтый), $Nm - Np=0,20-0,25$, плеохроирует. В отраженном свете — серо-белый. В полированных шлифах анизотропен. Внутренние рефлексии — темно-красные.

Цвет. Мелкокристаллический и землистый гематит в бокситах красного цвета, плотные скопления — черного или темно-серого цвета. Растертый в мелкий порошок скрытокристаллический гематит имеет коричневатокрасный цвет, а крупнокристаллический — лиловый.

Черта — вишнево-красная или красно-коричневая, иногда черная, при нагревании становится черной, при охлаждении принимает первоначальную окраску.

Удельный вес 5,0—5,3.

Растворимость. Растворяется в крепкой HCl при нагревании.

Травление. HNO₃, HCl, FeCl₂, KOH не действует. HF выявляет структуру в течение 1—2 минут.

Диагностика. Определяется по черте, по отсутствию магнитности, по очень медленной растворимости в соляной кислоте. Определение в полированных шлифах мало применимо к бокситам вследствие плохой полируемости землистой и тонкозернистой формы, которой представлен гематит в этих породах.

Поведение в технологическом процессе. Гематит при переработке бокситов по способу Байера со щелочно-алюминатным раствором не взаимодействует. Он является бал-

ластной примесью и уходит в шлам — нерастворимый остаток. При использовании метода спекания влияет на температуру плавления шихты.

Гетит $\text{HFeO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Изоструктурен с диаспором. Сингония ромбическая. В решетку часто входит Al, другими примесями являются Si, Ca, Mg, P, S, Cr, Mn, Cd, Te, иногда Cu, Pb, N, Co, Au.

Широко распространен главным образом в гиббситовых бокситах. В диаспоровых бокситах встречается в качестве минерала поздних генераций и приурочивается к жилкам и жеодам. В бокситах имеется несколько генераций гетита, в том числе образовавшаяся за счет окисления сидерита. Гетит образуется при старении геля Fe^{2+} в присутствии CO_2 .

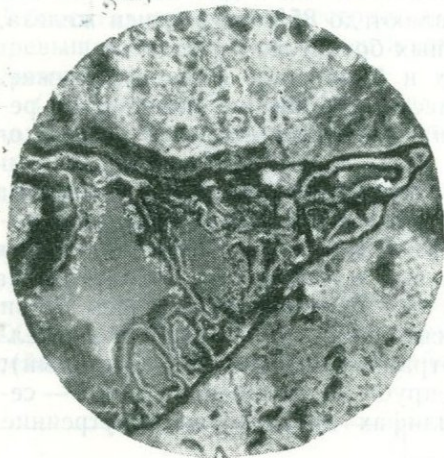


Рис. 23. Коллоидно-зональные формы выделения гетита

Облик кристаллов и форма выделения. Призматические, игольчатые кристаллы со штриховкой по (001), обычно агрегированные в виде почковидных, фестончатых и коллоидно-зональных форм с радиально-лучистым строением

(рис. 23). В некоторых разновидностях бокситов гетит наблюдается в виде пористых шлаковидных масс (южноукраинские месторождения) или землистой порошкообразной довольно равномерной вкрапленности (гвинейские месторождения).

Химический состав гетита (%) представлен в табл. 20.

Оптические константы. Оптически отрицательный, двуосный, $N_g=2,35-2,40$; $N_m=2,35-2,39$; $N_p=2,21-2,26$; $N_g-N_p=0,14$; $-2V$ — небольшой. С увеличением содержания воды показатели преломления уменьшаются. В шлифах плеохроичен: N_g — оранжево-желтый, N_m — буровато-желтый, N_p — ярко-желтый до бурого. Схема абсорбции: $N_m > N_p > N_g$. В аншлифах гетит имеет серый цвет с сильной анизотропией и слабым плеохроизмом. Наблюдаются внутренние рефлексии.

Удельный вес 4,0—4,4.

Черта — желтая, ржавая.

Растворимость. Медленно растворяется в крепкой HCl при нагревании. В щелочных растворах при температуре 165° превращается в гематит.

Диагностика. Отчетливо определяется в прозрачных шлифах и аншлифах. Отличается от гематита по черте. От лепидокрокита надежно отличается только рентгеновским методом.

Для качественного определения гетита, находящегося в бокситах в основном в дисперсной форме, может быть применен метод нагревания порошка боксита в электропечи до 400° в течение 30 минут. Изменение цвета порошка с желтого на красный покажет, что первичной минеральной формой железа был гетит.

Термическая характеристика. Сравнительно надежно гетит определяется дифференциально-термическим анализом. Кривая нагревания имеет хорошо выраженный эндотермический эффект при 330° (рис. 24, а, б).

Парагенезис. Гетит часто тесно ассоциирует с сидеритом, при окислении которого он образуется. Реже гетит вместе с кальцитом выполняет трещинки и пустоты.

Поведение в технологическом процессе. Аналогично поведению гематита.

Таблица 20

Оксиды	1	2	3	4
Fe_2O_3	89,9	75,35	77,54	82,21
H_2O	10,1*	15,15	14,02	12,25
Al_2O_3	—	8,16	6,70	3,57
TiO_2	—	0,86	0,86	0,04
SiO_2	—	0,71	0,71	2,10

1—теоретический; 2, 3—Индонезия, по Бенеславскому; 4—Венгрия, по Бардошши.

* Содержание воды может повышаться до 12—14%, иногда до 18—25%.

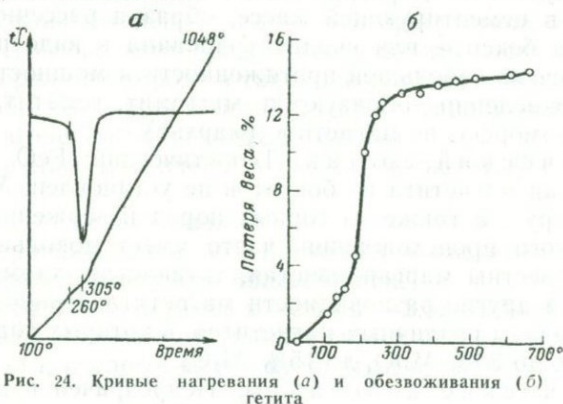


Рис. 24. Кривые нагревания (а) и обезвоживания (б) гетита

Прочие формы гидроокислов железа

В бокситах обнаружены: лепидокрокит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; гидрогетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ аq; гидрогематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ аq (турьит).

Количественно эти минералы в составе бокситов являются второстепенными по сравнению с гематитом и гетитом. Они возникают на последних этапах минералообразования в бокситах, при окислении вторичного сидерита и хлорита. Гидрогематит и

гидрогетит развиваются по гематиту и гетиту и по своим морфологическим формам и характеру выделения совершенно им аналогичны. В связи с такой ассоциацией единственно надежным методом их диагностики является рентгеноструктурный метод.

Кривые нагревания лепидокрокита и гетита близки, но на кривой лепидокрокита имеется небольшой экзотермический пик при 370—500°. Однако есть указание, что аналогичную кривую может давать плохо окристаллизованный гетит.

Гидрогематит и гидрогетит хорошо диагностируются методом дифференциально-термического анализа.

Кривые нагревания имеют следующие эндотермические оставки: гидрогематит 125—105°; гидрогетит 92—105° и 339—370°. В HCl гидрогетит растворяется быстрее гетита.

Магнетит, Fe_3O_4 или $FeO \cdot Fe_2O_3$

Магнетит в небольшом количестве входит в состав бокситов различных типов: в гиббситовых бокситах он обнаружен в основном в бобовинах, в диаспоровых известен также в цементирующей массе.

Облик кристаллов и форма выделения. Магнетит в бокситах наблюдается в виде правильных, октаэдрических или додекаэдрических, кристаллов, тончайшей пыли и сглаженных обломков кристаллов. Первая разновидность наблюдается в трещинах и пустотах, вторая входит в состав бобовин, третья присутствует в цементирующей массе, образуя рассеянную вкрапленность в боксите, или сконцентрирована в виде прослоек и линзочек очень небольшой протяженности и мощности.

При окислении образуются маггемит, гематит, нередко в виде псевдоморфоз по магнетиту (мартит).

Химический состав. Теоретический: FeO 31%, Fe_2O_3 69%. Состав магнетита из бокситов не установлен. Магнетит из железных руд, а также из горных пород изверженного и метаморфического происхождения, часто имеет довольно сложный состав. Известны марганцовистая, титанистая, хромистая, алюминиевая и другие разновидности магнетита. Приводятся химические анализы различных магнетитов, в которых содержится до 20% MgO, до 30% MnO, до 15% Al_2O_3 .

Оптические константы. Непрозрачен в шлифах любой толщины, изотропен, $N=2,42$. В аншлифах имеет серый цвет с коричневатым оттенком, внутренние рефлексы отсутствуют. В косом отраженном свете — сине-стального цвета, в прямом отраженном свете — серовато-белый.

Удельный вес 4,9—5,2.

Растворимость. Трудно растворяется в HCl, легче в тонком порошке; в слабощелочных растворах нерастворим.

Черта — черная.

Диагностика. Магнетит легко определяется по магнит-

ности и черной черте, чем отличается от похожих на него по внешнему виду гематита, гетита и некоторых других.

Магнетит термоактивен. На кривых нагревания обычно фиксируется два экзотермических эффекта: в интервалах 200—400° и 550—1000°. Однако очень незначительное содержание магнетита в бокситах делает неэффективным применение термографического метода для выявления этого минерала.

При замещении Fe^{3+} алюминием (Al^{3+}) и хромом (Cr^{3+}) происходит уменьшение размеров элементарной ячейки.

Маггемит $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Маггемит имеет шпинелевую структуру. Встречается в бокситах обычно в ассоциации с магнетитом, продуктом окисления которого он является. А. К. Гладковский и А. К. Шарова [40] определили его в составе бобовин гиббситовых бокситов западносибирских месторождений, а нами он определен в составе североуральских бокситов.

Маггемит в бокситах находится в крупных зернах и очень тонкодисперсной форме. Крупные зерна рассеяны в цементирующей массе, тонкодисперсный маггемит приурочен к бобовинам. Характерно, что он наблюдается только в монолитных, невыветренных бокситах с черными бобовинами. В тех же бокситах, но подвергшихся выветриванию, маггемит отсутствует, вместо него в состав бобовин входит гематит. Маггемит искусственно получается в восстановительных условиях в присутствии органических веществ, что позволяет предполагать возможность образования этого минерала в природе в таких же условиях. Маггемит, искусственно полученный при дегидратации лепидокрокита, при нагревании выше 750° переходит в гематит.

Внешне маггемит очень похож на магнетит. Он сильно магнитен.

Ч е р т а — темно-бурая.

В прозрачных шлифах в проходящем свете — желтовато-серый; изотропен; оптически положительен.

Показатель преломления — 2,52—2,74. В полированных шлифах обладает голубовато-серым цветом, чем отличается от магнетита, который имеет буроватый оттенок.

Герцинит $\text{Fe}^{+2} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ульвошпинель $\text{Fe}_2^{+2} \cdot \text{TiO}_2$ (группа шпинели, сингония кубическая)

Находки этих минералов в составе бокситов пока единичны. Герцинит обнаружен в метаморфизованных бокситах (наждаках) месторождения Уиттлес, штат Виргиния [2]. Состав минерала (%): SiO_2 — 0,92; TiO_2 — 0,67; Al_2O_3 — 53,52; Fe_2O_3 — 10,35; FeO — 24,53; MgO — 10,02.

Ульвошпинель была обнаружена рентгеноструктурным мето-

дом (рентгенограф В. Е. Нефедова) в бокситах некоторых месторождений Гвинеи. Причем наличие Al_2O_3 в остатке этого минерала после обработки щелочью при 240° в сочетании с тем фактом, что диаспор и корунд не обнаружены, позволяет предполагать, что в ульвошпинели имеет место замещение $Al \rightleftharpoons Fe^{+3}$.

Сидерит $FeCO_3$

Сидерит входит в состав как моногидратных, так и трехгидратных бокситов, приобретая в некоторых месторождениях (Краснооктябрьское, Куш-Мурунское, КазССР) значение породообразующего минерала. В отдельных месторождениях бокситов имеются участки, в которых почти все железо связано в сидерит.

Сидерит является в основном эпигенетическим образованием, образование которого связано с восстанавливающим действием углекислых вод, дренирующих залежи бокситов, или вод, которые циркулируют в наиболее глубоких частях карстовых воронок. Сидеритизация является одним из важнейших вторичных процессов, которые изменяют состав бокситов и нередко приводят к полному их перерождению в сидерито-каолинитовые породы. Эпигенетический сидерит наблюдается в парагенезисе с гиббситом второй генерации и хлоритами, в основном с шамозитом. Отмечается некоторое увеличение содержания сидерита в нижних частях залежей бокситов, в общем слабо сидеритизированных.

Облик кристаллов и форма выделения. Сидерит представлен зернами различной величины, часто имеющими ромбоэдрическую форму. С уменьшением величины зерен он приобретает землистый и сгустковый вид. Нередко наблюдаются сферолиты и звездчатые агрегаты с радиально-концентрическим строением. Величина зерен сидерита колеблется от 0,05 до 10 мм в поперечнике, но встречаются кристаллы-гиганты, которые достигают в ребре 10—15 см (североуральские месторождения).

Сидерит входит в основном в состав цементирующей массы и реже замещает вещество бобовин. Часто он выполняет трещины различного происхождения или образует корки на их стенках, нередко выделяется в виде сплошных масс, слагая крупные участки в залежах. В гиббситовых бокситах сидерит часто замещает кварц и в свою очередь замещается гиббситом.

Для сидерита, как и для большинства других минералов, входящих в состав бокситов, характерно колломорфно-зональное строение. В одних случаях (Североколчеданское месторождение) наблюдается концентрически-зональное расположение сидеритовых, гетитовых и гиббситовых полосок с гетитом в центральных частях зерен и гиббситом в самых внешних. В других случаях (Караганское месторождение) сидеритовые полоски



Рис. 25. Сферолиты, сложенные сидеритом, концентрического и радиально-лучистого строения. Нат. вел.

стая структура. Во многих месторождениях (кушмурунских, верхнетобольских) широко развита жильная форма сидерита. Сидеритовые жилки мощностью в доли миллиметра секут цемент и часто бобовины.

Химический состав сидерита (%) представлен в табл. 21.

Оптические константы. Одноосный, отрицательный, $N_o=1,875$; $N_e=1,633$; $N_o-N_e=0,243$. В шлифах для сидерита характерен высокий рельеф, псевдоадсорбция и буроватая окраска.

Удельный вес 3,8—3,9.

Твердость 3,5—4,5.

Блеск стеклянный, несколько шелковистый.

Растворимость. Медленно растворяется в холодной HCl, довольно энергично в горячей HCl.

Таблица 21

Оксиды	1	2
FeO	62,01	49,2
CO ₂	37,99	30,0
Fe ₂ O ₃	—	1,3
Al ₂ O ₃	—	4,5
TiO ₂	—	Следы
SiO ₂	—	4,9
CaO	—	0,04
MgO	—	0,15

1—теоретический, 2—североливанские бокситы (Сев. Казахстан), по Бенеславскому.

Термическая характеристика. Характерен экзотермический пик при 600—800°; реакция, отвечающая окислению железа (рис. 26, а, б).

Люминесценция. В катодных лучах светится ярким оранжево-красным цветом.

Парагенезис. Для боксита характерен парагенезис сидерита и позднейших генераций пирита, а также шамозита. В гиббситовых бокситах сидерит обычно ассоциирует с крупнокристаллическим гиббситом второй генерации, в диаспоровых — часто образует агрегаты с диаспором позднейших генераций и каолинитом. Сидерит и гиббсит образуют взаимопрораствания. Обычно сидерит несколько окислен.

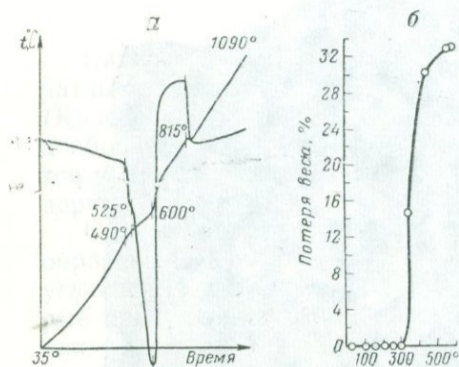


Рис. 26. Кривые нагревания (а) и обезвоживания (б) сидерита

Между сидеритом и гетитом существует генетическая связь. В североколчеданских бокситах наблюдаются участки колломорфной структуры с зональным распределением гиббсита и сидерита или гетита.

Агрегаты сидерита иногда окружены фестонами гетита.

Замещение и изменение. Сидерит часто замещает другие минералы: в гиббситовых бокситах — кварц (верхнеобольские, Кушмурунское и среднеуральские месторождения), в диаспоровых бокситах и глинах (Пенсильвания) — диаспор. Часто среди сферолитово-фестончатых агрегатов гетита наблюдаются бурые образования, представляющие окисленный сидерит. Значительная часть гетита в бокситах является продуктом окисления сидерита.

Поведение в технологическом процессе. Присутствие сидерита в бокситах, перерабатываемых гидрохимическим способом, непосредственно не влияет на извлечение глинозема. Однако вследствие декаустифицирующего действия окиси углерода сидерита в растворах происходит образование карбонатной щелочи. Это приводит к химическим потерям каустической щелочи и, следовательно, к снижению щелочного потенциала, что сказывается на общем извлечении глинозема.

ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

В среднем в бокситах всех типов содержится 2,45% TiO_2 : в диаспоро-бёмитовых меньше, в бёмито-гиббситовых и в гиббситовых больше. В некоторых месторождениях бокситы имеют резко повышенное содержание TiO_2 : Центральное, Чадобецкой групп-

пы (Красноярский край) — 9,5%; Лехордага (Индия) — 9—17%.

По весовому содержанию титан в диаспоро-бёмитовых бокситах занимает шестое место, а в гиббситовых — пятое. Наличие минералов титана в бокситах СССР указаны в табл. 22. Минералы

Таблица 22

Минерал	Минералы											
	Североураль-ское	Южноураль-ское	Ивдельское	Соколовское	Колчеданов-ское	Буринское	Тихвинское	Салаирское	Татарское	Чадобецкое	Тургайское	Западно-Уба-ганское
Рутил	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Брукит	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	—
Сфен	+	—	+	—	—	+	+	—	—	—	—	—
Ильменит	+	—	+	+	—	+	+	—	+	+	+	+
Лейкоксен	+	+	?	+	+	?	—	—	+	—	—	?
Титаномагнетит	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Перовскит	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Тасит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Ильменорутил	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—
Дельтерит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—

«+» — есть, «—» — отсутствует; ? — нет данных.

ралоогические формы TiO_2 в бобовинах, цементе, а также во фракциях разного удельного веса различны.

Существует зависимость содержания TiO_2 от величины частиц боксита (табл. 23).

Таблица 23

Размер стороны ячейки сита, мм	% фракции	Содержание TiO_2 , %	Средне-взвешенное содержание TiO_2 , %
+1,0	16,6	6,3	1,75
+0,5	9,3	6,9	0,83
+0,25	5,3	6,8	0,47
+0,125	9,2	7,0	0,82
+0,068	7,3	12,7	0,65
+0,043	48,4	10,3	4,3
—0,043	0,9	4,2	0,08

Таблица 24

№ пробы	Содержание		
	в про-бе	в отн. % при раство-рении	
		в HCl	в щелочно-алюминатном растворе (105°)
4	8,5	6	Около 0,1
10	7,5	Около 1	Около 0,05
93	8,8	8	Сл.
96	10,9	6,9	Сл.
100	5	17,4	Сл.
421	5	27,2	Сл.

Титановые минералы плохо растворяются в HCl и совершенно не растворимы в щелочно-алюминатном растворе при 105° (табл. 24).

Известно, что в HCl частично растворимы лейкоксен, лейкоксенизированный ильменит и аморфные формы TiO_2 .

Основными титановыми минералами в бокситах являются анатаз и рутил, которые концентрируются во фракции с удель-

ным весом $>2,9$. В электромагнитной и магнитной фракциях присутствует только анатаз. Минеральная форма титана меняется в зависимости от литологической разновидности бокситов: в каменистом боксите этот элемент связан в основном с анатазом и рутилом, в глинистом боксите большим распространением пользуется ильменит, находящийся в различных стадиях арizonитизации и лейкоксенизации.

Обычно анатаз и рутил присутствуют в приблизительно одинаковых количествах. В некоторых бокситах соотношение этих минералов значительно изменяется в пользу анатаза (2:1).

Анатаз и рутил представлены скрытокристаллической, дисперсной и полнокристаллической формами, присутствующими одновременно в виде общих агрегатов.

Ильменит представлен обломочными зернами размером 0,04—0,08 мм, реже до 0,15 мм. Зерна часто имеют следы коррозии, лейкоксенизации и рутилизации. Последняя иногда имеет гнездовой характер, определяющийся наличием агрегатов рутила в относительно свежем зерне ильменита.

Рутил TiO_2

Рутил — основной титановый минерал, в бокситах представлен тремя типами: терригенным, реликтовым и новообразованным (рис. 27). Последний может быть нескольких генераций. Основная, новообразованная, генерация рутила сингенетична главным бокситообразующим минералам — диаспору, гиббситу

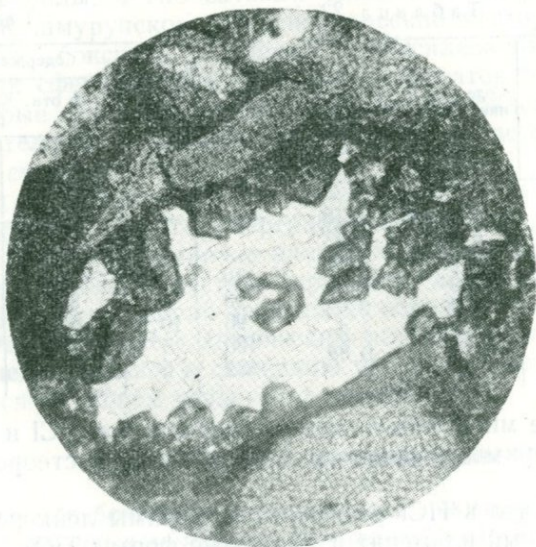


Рис. 27. Аутигенный рутил в кальцитовой жезде (Ивдельское месторождение). $\times 100$

и другим. Последующие генерации образовались в процессе перераспределения вещества при диагенетических и главным образом эпигенетических превращениях бокситов.

Облик кристаллов и форма выделения. Рутил в виде одиночных кристаллов находится в цементующей массе и в бобовинах. В бокситах североуральских месторождений наблюдаются две его разновидности: призматические кристаллы черного цвета со смоляным блеском и игольчатые, часто сдвойникованные кристаллы желтовато-красного цвета, просвечивающие, с вертикальной штриховкой. Наблюдается также прорастание диаспора рутилом.

В бокситах Татарского месторождения рутил представлен несколькими разновидностями. Наиболее распространен красновато-коричневый, почти черный, просвечивающий золотисто-желтым цветом, а также золотисто-желтая и желто-коричневая разновидности. На поверхности зерен рутила наблюдается типичная решетчатая структура двойникования ильменита. Иногда отмечаются сростки ильменита с рутилом, свидетельствующие о том, что рутил является продуктом изменения ильменита.

Рутил из бокситов тихвинских месторождений имеет вид темно-медово-желтых вытянутых малоокатанных призм или характерных коленчатых двойников.

Кроме микроскопически наблюдаемого рутила, в бокситах некоторых месторождений, например, в гиббсите из бокситов Соколовского месторождения присутствует тонкодисперсный рутил. Наблюдались мельчайшие иголочки рутила в гиббсите из бокситов Татарского месторождения, в североуральских бокситах — сагенит-сетчатые сростки игольчатого рутила. Сагенитовая структура образуется в центральной части рудных зерен, представленных, вероятно, ильменитом.

Химический состав. Преобладает TiO_2 , но в небольших количествах обычно содержит Fe^2 , Fe^3 , Nb, Ta, Sn, Cr, V. Рутил является носителем урана и тория в бокситах месторождений Суринама.

Оптические константы. В прозрачных шлифах наблюдается очень редко. Просвечивает красным или красновато-красным цветом, $N_g = 2,903$; $N_m = 2,616$, $N_g - N_p = 0,287$. Одноосный, положительный.

Удельный вес 4,2—4,3.

Цвет темно-желтый, бурый, красный, черный.

Растворимость. В кислотах не растворяется, в щелочах растворяется с трудом и при высоких температурах.

Диагностика. Легко устанавливается по характерным формам, указанным выше, по высокому рельефу, вследствие большого показателя преломления, и по очень сильному дву-преломлению. В прозрачных шлифах наблюдается редко, обычно определяется в тяжелых фракциях с удельным весом $> 3,0$

предварительно обезжелезненного боксита, а также в обесцвеченных шламах. Характерны красно-коричневая или желтая окраски и шагреновая поверхность.

Поведение в технологическом процессе. При переработке бокситов по способу Байера TiO_2 , переходя в раствор, образует метатитанат натрия $Na_2O \cdot 2TiO_2 \cdot nH_2O$. Это вызывает потерю 5,04 кг NaOH на каждый процент TiO_2 , содержащегося в боксите. При этом рутил реагирует медленно, его взаимодействие с раствором обычно не заканчивается в течение первого цикла. Анатаз и гидратные формы двуокиси титана более активны. В присутствии окиси кальция, входящей в состав бокситов или специально вводимой в процесс при переработке диаспоровых бокситов по этому способу, рутил, анатаз и брукит превращаются в перовскит. Образуется также соединение следующего состава (%): SiO_2 0,3—9,9; Al_2O_3 8,9—18,1, TiO_2 27,8—35,6, Fe_2O_3 14,3—20,0, MgO 1,9—4,2, Na_2O 2,5—7,1, п. п. п.—9,6—13,3. Связывание окиси кальция и двуокиси титана в титанат кальция снижает активизирующее влияние первой на растворение диаспора. Двуокись титана в количестве до 3% на процесс спекания бокситов влияния не оказывает.

На заводах Венгрии, где бёмитовые бокситы перерабатываются без добавки извести, образуются сложные соединения Ti, Al, Fe и Si. Установлено два вида таких соединений: $Fe_2O_3 \times TiO_2 \cdot Al_2O_3$ и $8Fe_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

Ильменит $Fe TiO_3$; $FeO \cdot TiO_2$

Ильменит распространенный минерал, носитель TiO_2 в бокситах. Ильменит является основным минералом реликтового и терригенного комплексов и редко сохраняет первичный состав — содержащееся в нем железо обычно переходит из закислого в окисное состояние. Разложившийся ильменит часто представлен скелетными формами и сагенитовыми сростками (рис. 28). Двуокись титана, частично переходящая в раствор, при разложении ильменита переосаждается в форме анатаза и рутила.

Облик кристаллов и форма выделения. Толсто-таблитчатые кристаллы, чаще всего в различной степени окатанные. Большой частью они наблюдаются в цементирующей массе. Выделяется обычно в тонкорассеянной форме, но иногда образует линейные скопления, видимо, по слоистости.

Химический состав ильменита (%) представлен в табл. 25.

Оптические свойства. В шлифах свежий ильменит непрозрачен; при окислении и выносе железа слегка просвечивает красным светом. В аншлифах в отраженном свете серый, при окислении — буровато-черный. Анизотропен — внутренние рефлексы темно-коричневые.

Удельный вес 4,6—4,9.

Черта черная, у окисленных зерен бурая или буровато-красная.

Растворимость. С трудом медленно растворяется в концентрированной HCl.

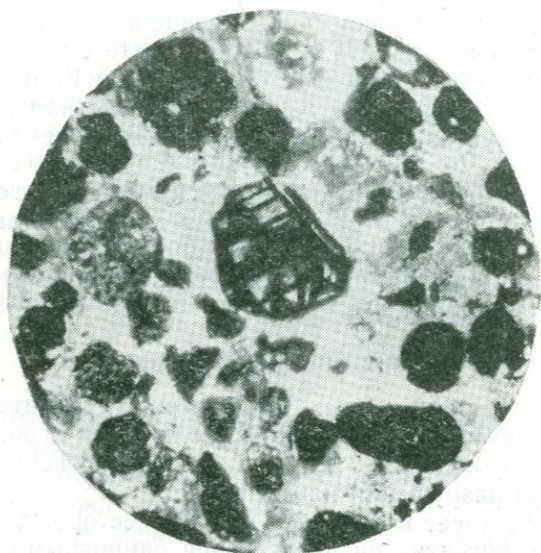


Рис. 28. Лейкоксенизированный ильменит, рутил (североуральские месторождения); скелетные формы и сагиттовые сростки

Магнитность слабая.

Диагностика. В шлифах в свежем состоянии не отличается от магнетита, гематита. Окисленный легко определяется по скелетным формам. Надежно устанавливается микрохимическими реакциями.

Изменения. Частично или полностью замещается гематитом в сростании с рутилом (см. рис. 28), наблюдается лейкоксенизация, выражающаяся в образовании мелкозернистого изотропного коричневого вещества на зернах ильменита.

А. Ф. Фредериксон [130] указывает, что продукты изменения ильменита в арканзасских бокситах является желтое землистое вещество,

Таблица 25

Оксиды	1	2	3	4	5
FeO	47,34	14,40	15,6	8,86	17,62
TiO ₂	52,66	54,50	42,0	23,40	48,46
Fe ₂ O ₃	—	26,44	27,6	29,70	47,10
CaO	—	He	He	He	He
MgO	—	обн.	обн.	обн.	обн.
Al ₂ O ₃	—	»	»	»	He
SiO ₂	—	1,56	опр.	12,40	опр.
		0,94	He	1,12	2,48
			обн.		0,55

1 — теоретический; 2, 3, 4, 5 — из татарского боксита, по Бенеславскому. SiO₂ и Al₂O₃ — изоморфные примеси, а последняя, возможно, твердый раствор.

обычно встречающееся в виде псевдоморфоз. Рентгеноструктурным, спектральным анализами в нем установлены брукит, анатаз, ильменит и Zr (мало), Ca, Al и Si. Алюминий и циркон в виде твердых растворов несомненно замещают титан, наличие кальция и кремния указывает на присутствие сфена. В североуральских бокситах наблюдалось замещение ильменита агрегатом из сфена, рутила и кальцита. Нередко вместе с этими минералами или вместо сфена развивается лейкоксен. Контакты сфена и кальцита обычно проходят по грани призмы или ромбоэдра, что свидетельствует о вторичном происхождении этих минералов.

Поведение в технологическом процессе. Ильменит как свежий, так и окисленный в процессе Байера остается инертным и уходит вместе с минералами железа в шлам. Сильно рутилизированный и лейкоксенизированный, он ведет себя аналогично рутилу.

Прочие минералы титана

Брукит в виде темно-бурых, почти черных, таблитчатых кристаллов с характерной штриховкой наблюдался в бокситах Татарского месторождения. В арканзасских бокситах брукит образуется при разрушении ильменита.

Сфен присутствует в бокситах многих месторождений. В североуральских бокситах он представлен одиночными крупными зернами типичного конвертообразного габитуса, часто сдвойникованными, или скоплениями мелких зерен с неразвитыми гранями. Сфен ассоциирует с крупнокристаллическим диаспором. Часто он является продуктом изменения ильменита и тогда ассоциирует с рутилом, лейкоксеном и кальцитом. В бокситах Ивдельского месторождения сфен обычно образует скопления мелких кристаллов, ассоциирующих с диаспором и иногда с кальцитом.

Перовскит был диагностирован в североуральских бокситах Д. А. Шильниковым. В бокситах часто встречается лейкоксен, который в основном является продуктом изменения ильменита.

Широко распространен в бокситах титаномагнетит. Зерна его в цементирующей массе нередко обладают скелетной структурой. Иногда наблюдается частичное замещение титаномагнетита, особенно с поверхности, гематитом. В североуральских бокситах титаномагнетит, по данным Д. А. Шильникова, представлен несколькими разновидностями: а) вкрапленностью небольших зерен, часто типично октаэдрической формы, в цементирующей массе; б) выполнением бобовин и в) инкрустацией в пустотах и трещинах в виде кристаллов с хорошей кристаллографической огранкой. Зерна титаномагнетита в цементирующей массе нередко обладают скелетной структурой. Иногда наблюдается частичное замещение титаномагнетита, особенно с поверхности, гематитом.

В бокситах, видимо, присутствует также двуокись титана, входящая в кристаллические решетки некоторых минералов. Вполне вероятно содержание в бокситах либо самостоятельного твердого геля двуокиси титана, либо твердого комплексного геля $Al - Si - Ti$.

Возможно существование еще одной формы титана. Железистые фракции, состоящие из гематита и небольших количеств гидроокислов железа, всегда содержат то или иное количество двуокиси титана. Известно, что можно искусственно получить кристаллы изоморфных Ti_2O_3 и Fe_2O_3 . Природных минералов полутораокиси титана не найдено, но частое срастание гематита и ильменита с рутилом, описанное нами выше, можно объяснить, допуская окисление Ti_2O_3 в двуокись титана.

Описаны псевдоморфозы рутила по гематиту, образование которых могло иметь место при окислении Ti_2O_3 , находившейся в изоморфной смеси с окисью железа.

КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

В многогидратных бокситах содержание CaO больше, чем в трехгидратных.

Для североуральских месторождений характерна обратная зависимость между содержанием $CaCO_3$ и SiO_2 : в более карбонатных бокситах меньше кремнезема. Содержание кальция в бокситах крайне непостоянно. Оно меняется не только от месторождения к месторождению, но и в пределах одного месторождения — от участка к участку.

Минеральные формы кальция в бокситах следующие: кальцит, хлорит, анкерит, алюмогидрокальцит, апатит, гайит $CaMg(OH)_2CO_3$, доломит, франколит, гипс, цеолиты, сфен, перовскит и некоторые другие. Породообразующее значение, к тому же ограниченное, имеет только кальцит.

Бокситы североуральских месторождений являются наиболее карбонатными по сравнению с бокситами других месторождений. Характер выделений, морфология кристаллов, взаимоотношения с другими минералами позволяют считать, что кальцит в североуральских месторождениях — эпигенетического происхождения и образовался в результате привноса CaO карстовыми водами, уже после образования бокситов и отложения покрывающих известняков.

Такой же характер распространения имеет кальцит во всех других месторождениях бокситов. Кальцит образует также очень мелкую вкрапленность и редко выполняет волосные трещинки.

Иногда в гиббситовых бокситах, содержащих окись кальция, кальцит отсутствует. В этом случае кальций входит в состав апатита, гипса, цеолитов. Во многих месторождениях этого типа окись кальция отсутствует совершенно.

По расчетным данным среднее количество некарбонатного кальция в североуральских бокситах составляет 0,5%. В отдельных пробах оно достигает 1%. Кальцийсодержащие карбонатные воды являются важнейшей причиной вторичных изменений бокситов. Воздействие таких вод вызывает десилификацию бокситов.

Кальцит CaCO_3

Облик кристаллов и форма выделения. Габитус кристаллов кальцита в бокситах очень разнообразен. В бокситах североуральских месторождений кальцит представлен игольчатыми, остроскаленоэдрическими, ромбоэдрическими, шестоватыми, таблитчатыми и пластинчатыми кристаллами. Все формы, кроме игольчатых, наблюдаются в трещинах и пустотах; игольчатые кристаллы обычно рассеяны в веществе боксита.

Таблица 26

Окислы	1	2	3
CaO	56,03	53,26	51,80
CO ₂	43,97	43,20	42,80
SiO ₂	—	0,82	—
FeO	—	0,74	3,70
MgO	—	0,08	1,80

1 — теоретический; 2 — жильный кальцит из североуральских месторождений, по Шильникову; 3 — кальцит из Краснооктябрьского месторождения, по Бенеславскому.

В бокситах Краснооктябрьского месторождения кальцит образует на стенках трещин полусферы концентрического строения, покрытые снаружи тонким слоем пирита.

Кальцит входит в состав цементирующей массы, образуя вкрапленность различной частоты

или сплошные участки. В бобовинах и в псевдоолитах он нередко слагает концентрические зоны, чередующиеся с зонами диаспора или хлоритового вещества. Наиболее часто кальцит в виде скаленоэдрических и ромбоэдрических кристаллов выполняет трещины и пустотки различного происхождения — тектонические, усыхания и др. (рис. 29, 30), а также образует корки на их стенках. Размеры отдельных зерен колеблются от 0,01 до 0,2 мм. Мощность кальцитовых жилок изменяется от волосной до 10 см. В бокситах североуральских месторождений кальцит часто образует псевдоморфозы по сидериту, в гиббситовых бокситах он замещает кластический кварц.

Химический состав кальцита из бокситов (%) представлен в табл. 26.

Оптические константы. Одноосный, оптически отрицательный, $N_o=1,658$; $N_e=1,486$; $N_o - N_e=0,172$. В шлифах бесцветный.

Удельный вес 2,6—2,8.

Твердость 3.

Блеск. Матовый, на плоскостях спайности — стеклянный.

Растворимость — в разбавленной HCl на холоду.



Рис. 29. Кристаллы кальцита, выполняющие трещины в боксите

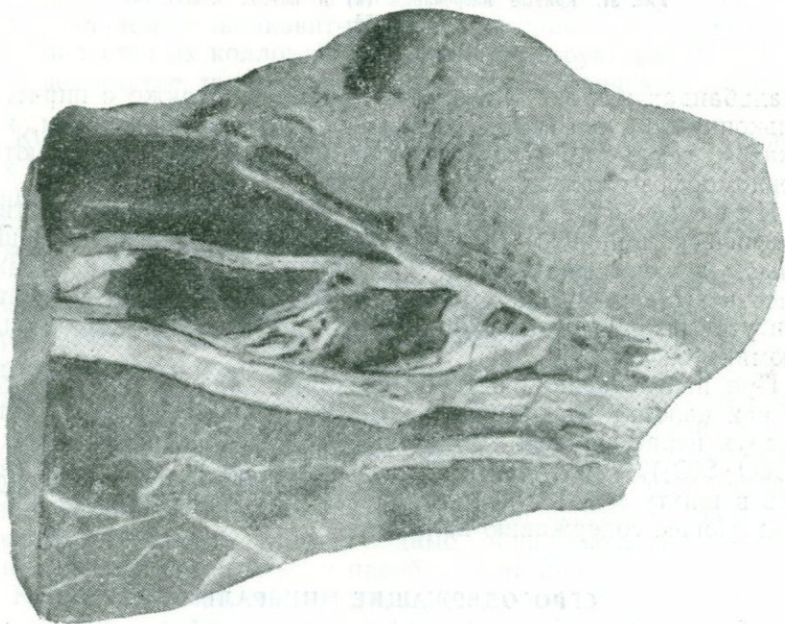


Рис. 30. Жилки эпигенетического кальцита в боксите (североуральские месторождения). $\frac{1}{2}$ нат. вел.

Термическая характеристика. При нагревании проявляется отчетливый эндотермический эффект в интервале температур 900—1000° (рис. 31, а, б).

Люминесценция. В катодных лучах светится ярко-желтым и оранжево-красным тонами.

Парагенезис. Крупнокристаллический кальцит в жилах и жеодах ассоциирует с вторичными крупнокристаллическими диаспором и гиббситом. Оба минерала часто наблюдаются

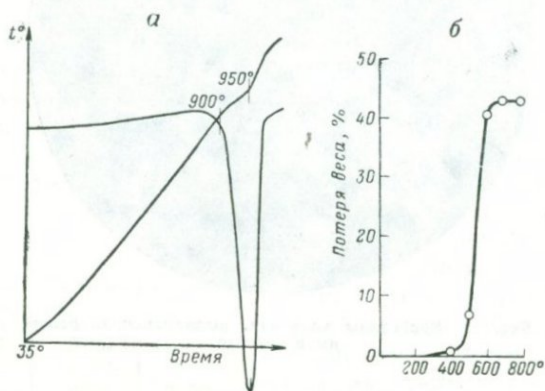


Рис. 31. Кривые нагревания (а) и потери в весе (б) кальцита

в зальбандах жилок. Кальцит ассоциирует также с пиритом, халькопиритом, эпсомитом и реже с каолинитом, гайнитом, малахитом, гематитом и хризоколлой. Очень редко наблюдаются псевдоморфозы кальцита по сидериту.

Поведение в технологическом процессе. В гидрохимическом процессе углекислота кальцита реагирует с щелочью, декаустифицируя ее, т. е. образуя соду. Сода, осаждающаяся в выпарных аппаратах, снижает их производительность. Присутствие кальцита может вызвать потери глинозема в виде алюминатов кальция.

При использовании способа спекания кальцит боксита, так же как кальцит известняка, реагирует с кремнеземом боксита, образуя нерастворимое соединение — двукальциевый силикат ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Присутствие в боксите кальцита позволяет вводить в шихту меньше известняка как раз на количество, соответствующее содержанию кальцита.

СЕРСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

Содержание серы в красных бокситах обычно не превышает 0,4—0,5%, в серо-зеленых колеблется от 1,5 до 20%.

В месторождениях бокситов диаспорового и бёмитового типов присутствуют бесpiritные и пиритные разности. Последние обычно приурочены к самым нижним и верхним частям разреза залежей. В североуральских месторождениях пиритные бокситы слагают залежь целиком или образуют прослой внутри залежей.

В бокситах южнотиманских месторождений среднее содержание серы составляет 2,1%, превышая в отдельных участках 10%. В противоположность северо- и южноуральским месторождениям пиритизация в них имеет рассеянный характер. Закономерности в концентрации пирита на отдельных участках не установлены. Наблюдается связь степени пиритизации с количеством органического вещества.

Сера в бокситах в основном связана в дисульфиды железа и в незначительном количестве — не более 1—2% от ее валового содержания — в сульфиды меди, а также в сульфаты алюминия, кальция и железа. Из сернистых минералов наибольшее значение имеет пирит, установленный во всех месторождениях.

В пиритных бокситах североуральских и южнотиманских месторождений очень распространена коллоидная форма FeS_2 — мельниковит. Размер скоплений его в бобовинах колеблется от 0,015 до 0,020 мм, в цементирующей массе достигает 0,4—0,5 мм в поперечнике. В серых бокситах наблюдается также переходная разность от мельниковита к пириту, известная под названием мельниковит-пирита. При травлении зерен пирита выявляется их колломорфно-зональная структура. При большом количестве таких зерен боксит имеет венчиковую структуру.

Количество коллоидного и метаколлоидного FeS_2 в сернистых бокситах североуральских месторождений колеблется от единиц до 50—60% от общего количества FeS_2 в шлифе. Наблюдается повышение количества коллоидных форм FeS_2 в нижних частях залежей бокситов.

Марказит обнаружен в сернистых бокситах многих месторождений в виде стяжений, сферолитов и почек. Внутри этих образований выделяются своей белизной извилистые полоски пирита. Венчики марказита вокруг мельниковитового ядра свидетельствуют о возможности кристаллизации геля FeS_2 не только в пирит, но и в марказит. Кристаллический марказит встречается в микрожилках, секущих серые бокситы. Колломорфная структура, которую имеет марказит из сернистых бокситов, свидетельствует о коллоидном характере первичного вещества. В бокситах пирит и марказит, видимо, образовывались одновременно, но при значительном преобладании пирита.

Кроме дисульфидов железа, наибольшим распространением пользуются сульфиды меди — халькопирит, борнит, халькозин и ковеллин. Они установлены в североуральских и ивдельских месторождениях. Халькопирит наблюдается в виде самостоятель-

ных кристаллов или агрегатов и иногда образует мельчайшие включения в пирите. Он обычно замещен борнитом, халькозинном и ковеллином либо с периферии зерен в виде каемок, либо в виде неправильных включений и прожилков, а также образуют петельчатые структуры замещения. В отдельных случаях на месте халькопирита наблюдаются агрегаты халькозина и ковеллина. Борнит иногда образует мелкие вкрапления в гематите. Видимо, в этом случае борнит заместил эмульсионные включения халькопирита в пирите, который в свою очередь заместился гематитом.

Очень редко в бокситах наблюдается сфалерит, ассоциирующийся с халькопиритом.

Сульфидизация бокситов североуральских месторождений представлена несколькими генерациями и имеет эпигенетический характер. Последняя генерация представлена микрожилками, в которых пирит встречается в ассоциации с марказитом и иногда с кальцитом. Материал, выполняющий жилки, не воздействует на вмещающее их вещество. Это позволяет предположить, что пирит выпадал из застойных грунтовых вод. Жилки не секут бобовин, как в случае выполнения тектонической трещиноватости, а обтекают их.

На выходах пиритных бокситов на поверхность и в штабелях сернистой бокситовой руды в большом количестве развиваются сульфаты алюминия и железа, и кальция — бутлерит, халькантит, мелантерит, гипс, ярозит, эпсомит. Бутлерит образует тончайшие прожилки или каемки вокруг пирита. Сульфаты, особенно мелантерит, обычно наблюдаются в виде налетов на кусках боксита. Этот минерал образуется исключительно быстро. На СУБРе известны случаи, когда бокситовая сернистая руда за полгода полностью выветривается за счет перехода пирита в мелантерит.

Пирит FeS_2

Пирит входит в состав бокситов различного типа. В моногидратных бокситах этот минерал иногда становится породообразующим; его содержание достигает 25% (пиритные бокситы Северного Урала, Южного Тимана). В гиббситовых бокситах пирит является аксессуарным минералом и его содержание обычно не превышает 0,5%.

Облик кристаллов и форма выделения. Пирит в бокситах находится в разнообразных формах. Обычно это кубические, додекаэдрические, реже октаэдрические кристаллики, часто агрегированные в скопления различной формы (рис. 32). Размер кристаллов в североуральских бокситах колеблется от 0,005—0,007 до 0,3, реже 0,5 мм в ребре.

Пирит распределен в породе довольно равномерно. Некоторая концентрация пирита замечается около бобовин, часто в

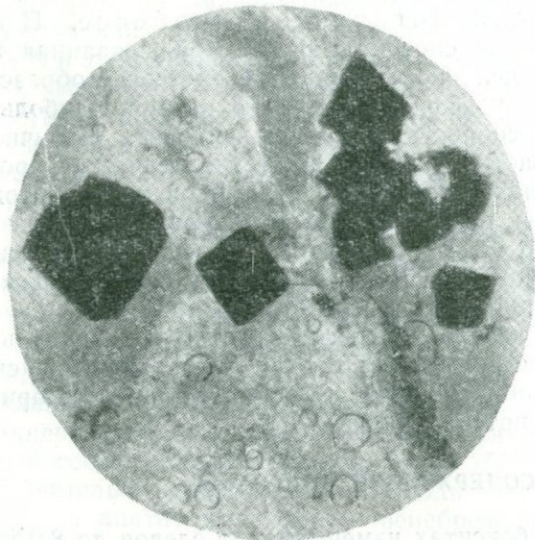


Рис. 32. Кристаллы пирита в бокситах Вислового месторождения (КМА)

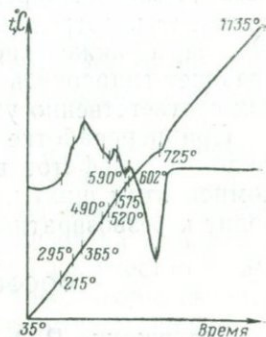


Рис. 33. Кривая нагревания пирита

Химический состав пирита (%) представлен в табл. 27.

Спектральным анализом обнаружены никель и кобальт.

Оптические свойства. Непрозрачен. В шлифах изотропен, отражательная способность относительно высокая. В отраженном свете — латунно-желтый. Полируется плохо. Структура выявляется с помощью $KMnO_4 + KOH$.

Удельный вес 4,9—5,2.

Черта буровато- или зеленовато-черная.

Твердость 6—6,5.

Растворимость. В слабой соляной кислоте не растворяется, в азотной кислоте и перекиси водорода разлагается с трудом (при кипячении), полностью растворяется в концентрированной KOH при пропускании хлора, в царской водке растворяется с выделением серы.

Диагностика. В прозрачных шлифах определяется по форме кристаллов.

Таблица 27

Компоненты	1	2	3	4
Fe	46,6	41,39	38,20	44,36
S	53,4	44,65	43,24	50,66
Cu	—	0,014	0,017	0,0037
Zn	—	0,038	0,10	0,016
As	—	0,08	0,01	0,08
V	—	0,10	0,24	0,04
Si	—	0,38	0,11	0,23

1 — теоретический; 2, 3, 4 — пирит из североуральских месторождений, по Беневскому.

Термическая характеристика. Пирит устанавливается методом нагревания по экзотермическому эффекту в интервале температур 360—600° (рис. 33).

Поведение в технологическом процессе. При производстве глинозема по способу Байера сера, связанная в сульфаты, переходит в щелочноалюминатный раствор с образованием гидросульфида, сульфида и сульфата натрия. Наибольшую реакционную способность имеет мельниквит. Наличие серы в алюминатных растворах ухудшает технологический процесс на многих переделах. Разложение сульфидов и сульфатов приводит к загрязнению растворов главным образом окисью железа, а также окисью меди и цинка, что, в свою очередь, загрязняет гидроксид алюминия. Рост содержания серы в бокситах соответственно увеличивает ее переход в раствор.

При переработке бокситов по способу спекания сера сульфидов и сульфатов взаимодействует с Na_2O соды, являющейся компонентом шихты, с образованием сульфата натрия, что приводит к безвозвратным потерям щелочи.

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

Содержание P_2O_5 в бокситах изменяется от следов до 8,0%, в среднем колеблясь в пределах 0,4—0,6%.

Концентрации фосфора не определяются ни минеральным, ни генетическим типом бокситов, ни возрастом месторождений. Так,

в бокситах Североуральского месторождения максимальное среднее содержание P_2O_5 —0,67%, а в одновозрастных и одинаковых по составу бокситах Ивдельского района, а также Краснокаменского, Известковского, Алексеевского, Петровского месторожде-

Месторождение	Содержание P_2O_5 , %	
	среднее	колебания
Северо-Ливановское	0,06	0,02—0,13
Темирское	0,01	0,05—0,15
Краснооктябрьское	0,16	0,08—0,26
Приозерное	0,37	0,10—0,85

ний в среднем содержится 0,20—0,47% P_2O_5 , а максимальное содержание P_2O_5 не превышает 0,58%. Минимальное содержание P_2O_5 —0,01% — установлено в бокситах Североказахстанских месторождений. Бокситы одного возраста и одинакового минерального типа в Северо-Казахстанском бокситовом бассейне содержат следующее количество P_2O_5 :

В бокситах подавляющего большинства месторождений, даже с высоким содержанием P_2O_5 , фосфористые минералы микроскопически не обнаруживаются. Для установления форм связей фосфора с другими элементами применяется метод фазового анализа, основанный на различной растворимости фосфорных минералов в разных кислотах.

Установлено, что наибольшее количество фосфора переходит в раствор при обработке проб соляной кислотой. Содержание фосфорных соединений, растворимых в соляной кислоте, уменьшается вниз по разрезу залежи, тогда как общее содержание P_2O_5 в этом направлении растёт. Сравнение растворимости главных фосфорных минералов с эталонными данными не даёт ясного представления о минеральной форме соединений фосфора, развитой в бокситах чадобецких месторождений, где его больше, чем в других месторождениях. Наиболее вероятным минералом является вагнерит.

В бокситах многих месторождений обычно указывается на присутствие только апатита, считавшегося терригенным минералом. Б. М. Федоров [99] обнаружил в бокситах Соколовского месторождения, Средний Урал, вивианит.

В североуральских бокситах нами обнаружены, кроме апатита, также франколит и эвансит. Однако количество P_2O_5 , содержащегося в североуральских бокситах, нельзя связать с этими минералами. При пересчете химических анализов на минеральный состав устанавливается, что в 25% проб количество CaO значительно меньше, чем необходимо для того, чтобы связать P_2O_5 в апатит, если даже пренебречь присутствием кальцита. Для бокситов этих месторождений существует зависимость между содержаниями P_2O_5 и Fe_2O_3 .

Характер выделения, форма и парагенезис фосфорных минералов позволяют считать, что они являются новообразованиями в боксите. Апатит и франколит представлены мелкими идиоморфными зёрнами, выполняющими жеоды вместе с диаспором, сфеном и некоторыми другими вторичными минералами. Эвансит образует почковидные или корковые скопления молочно-белого цвета.

В венгерских бокситах 60% содержащегося P_2O_5 вместе с железом переходит в солянокислую вытяжку. Это, видимо, $(PO_4)^{-3}$, адсорбированный гелеобразным бесструктурным гидратом железа. Плохо раскристаллизованные бокситы, состоящие главным образом из бёмита, вероятно, не содержат кристаллических выделений фосфорных минералов. Микроскопически они не обнаружены. Оставшиеся в нерастворимом осадке 40% валового содержания P_2O_5 , видимо, связаны со скрытокристаллическими алюмо- и кальциевым фосфатами, близкими по составу к апатиту. Влияние фосфора на технологический процесс в различных пределах производства глинозема по способу Байера более заметно в венгерских бокситах, чем в бокситах других месторождений, в которых фосфорные минералы представлены кристаллическими формами. Отмечена прямая зависимость между содержаниями бёмита и P_2O_5 .

Обогащение бокситов фосфором отмечено в ряде месторождений. Бокситы на руднике Кёрквейн на о-ве Ямайка отделяются от подстилающих известняков слоем фосфористой глины мощ-

ностью около 2,5 см. Породообразующим фосфорным минералом в этой глине является коллофан. Месторождения алюминиевых фосфатов известны в Сенегале, Африке, на о-вах Гран-Конне-стебля (Гвиана), Редонда (Антильские о-ва), в Гранира (Бразилия.) Для объяснения образования этих месторождений предложены две гипотезы: 1) латеритизация пород, богатых фосфором, и 2) воздействие морской воды, богатой ионом фосфора, на глинистые породы. В бокситоподобных породах о-ва Гранира содержится 20—24% P_2O_5 и не более 40% Al_2O_3 . Запасы месторождения превышают 10 млн. тонн.

В Березовском месторождении бокситов (Енисейский край) некоторыми шурфами вскрыта железо-фосфористая порода. Породообразующим минералом является дисперсный и кристаллический апатит, который инкрустирует многочисленные поры. Кристаллы апатита обычно агрегированы в одиночные и сложные почки (рис. 34). Химический состав фосфористой породы приведен в табл. 28.

Т а б л и ц а 28

Порода	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	CaO
Светло-буряя	1,95	4,7	14,1	0,36	28,8	36,5
Серовато-коричневая . . .	2,34	4,4	33,9	0,36	20,1	25,4

Продолжение табл. 28

Порода	MgO	MnO ₂	Na ₂ O	Fe	Cl	S	П.п.п.	Сумма
Светло-буряя	0,22	2,9	0,28	3,0	0,96	0,11	5,5	99,67
Серовато-коричневая . . .	0,30	1,3	0,21	2,85	0,81	0,13	7,8	99,78

В бокситах многих месторождений установлены фосфаты стронция, впервые обнаруженные. О. М. Аншелесом и Н. И. Влодавцом [2]. Стронциевый алюмосульфосфат, близкий по составу к сванбергиту, найден в образцах бокситов Красноручейского месторождения (Тихвинский район). Этот минерал представляет собой горошинки белого цвета, включенные в красно-бурые и светлоокрашенные бокситы, и имеет следующий химический состав (%): SrO 25,82; Al_2O_3 32,91; P_2O_5 19,07; SO_3 8,95; H_2O 13,25.

На основании этого состава была установлена формула алюмосульфосфата: $2SrO \cdot 3Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3SO_3 \cdot 6H_2O$. Показатель преломления его 1,62.

Несмотря на небольшое отличие состава и свойств алюмосульфосфата от сванбергита, О. М. Аншелес и Н. И. Влодавец

сочли его новым минералом и предложили назвать тихвинитом. Этот минерал был обнаружен также в северо-уральских бокситах, где он наблюдается в порах.

Кальциевый сванбергит был обнаружен И. Л. Скрипко в бокситах Соколовского, Северо-Колчеданского и Барзасского месторождений. Сванбергит в бокситах Одинского и Соколовского ме-

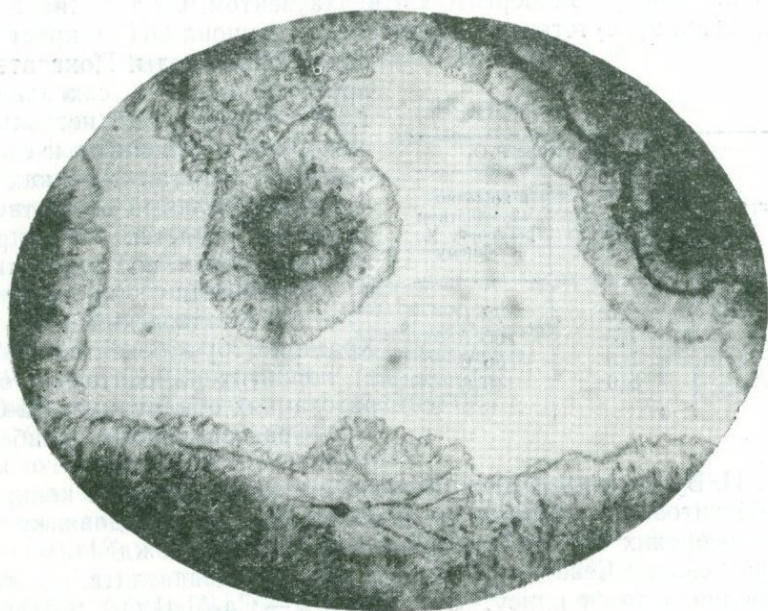


Рис. 34. Сферолитовые агрегаты апатита в порах. $\times 100$

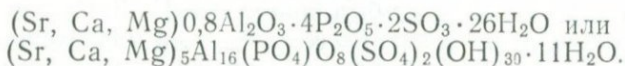
сторождений описан М. Н. Луканиной [70]. Сванбергит выполняет трещины и поры как в бобовинах, так и в цементирующей массе. Иногда его прожилки рассекают зерна кварца. Сванбергит представлен кристаллической, тонкокristаллической и скрытокристаллической формами.

Оптические константы сванбергита из Соколовского месторождения: $N_a=1,646$; $N_e=1,636$; $N_o-N_e=0,010$ — кристаллическая разность, $N=1,620-1,646$ — скрытокристаллическая разность; одноосный, оптически положительный. Химический состав (%): Al_2O_3 39,84; Fe_2O_3 0,28; SrO 14,16; CaO 4,01; P_2O_5 19,82; SO_3 5,27; H_2O 14,22; прочие — 2,66.

Исходя из химического состава, М. И. Луканина выводит химическую формулу сванбергита: $6Al_2O_3 \cdot 3(Ca, Sr)O \cdot 2P_2O_5 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O$.

А. К. Гладковский и А. К. Шарова [42] описанный водный сульфат алюминия, стронция, кальция и магния признали новой формой и назвали соколовитом, указав на присутствие та-

кого же минерала в бокситах Кушмурунских месторождений [37]. На основании химических анализов была установлена его формула:



Предполагается, что соколовит занимает промежуточное положение между сванбергитом и вудхаузейтом. От тихвинита он отличается присутствием гидроксильного аниона OH^- и кристал-

Таблица 29

№ пробы	Содержание P_2O_5	
	общее, %	в щелочно-алюминатном растворе, % к общему
4	0,5	72,0
10	1,3	60,0
93	1,5	86,6
96	5,0	40,0

лизационной воды. Показатель преломления соколовита 1,618—1,621, т. е. несколько ниже, чем у тихвинита и сванбергита, что так же, как и меньший удельный вес и твердость, объясняется его гидратированностью по сравнению с указанными минералами.

А. К. Гладковский и В. Н. Храмцев [36] в бокситах КМА в тюрингит-шамозитовых образованиях обнаружили Ва-Са и Ва разновидности сванбергита.

Г. И. Бушинский и Л. И. Боголюбова [21] описывают конкреции бокситовой породы с большим содержанием псевдовавелита в нижнеюрских бурых углях Веселовского месторождения на восточном склоне Северного Урала. Кроме псевдовавелита, в породе предполагается присутствие оверита — $\text{Ca}_3\text{Al}_8(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6 \times 15\text{H}_2\text{O}$. Считается, что фосфоритизация породы вторичная.

В латеритных бокситах Западного Сенегала, приуроченных к серии фосфоритизированных мергелей и глинистых известняков, Брюкнер [117] установил авгеллит, крадаллит, бирюзу и неизвестный фосфат.

Поведение в технологическом процессе. При переработке бокситов по способу Байера фосфор переходит в щелочно-алюминатный раствор, образуя Na_3PO_4 . При незначительном понижении температуры раствора фосфат выкристаллизовывается, инкрустируя трубопроводы, греющие поверхности, что сокращает продолжительность их работы. Присутствие фосфора влияет на крупность зерна гидроокиси алюминия, что обуславливает снижение ее качества.

Содержащийся в бокситах Центрального месторождения P_2O_5 в значительной части переходит в технологическом процессе в щелочно-алюминатный раствор. Данные по растворимости соединений P_2O_5 приведены в табл. 29.

Результаты приблизительно соответствуют проценту растворимости фосфорных соединений в соляной кислоте. Поэтому

можно считать, что эти соединения в одинаковой степени растворяются в щелочно-алюминатном растворе и в соляной кислоте.

МИНЕРАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЩЕЛОЧИ

Среднее содержание Na_2O и K_2O в бокситах 0,45%. Щелочи присутствуют в бокситах всех типов. Их содержание зависит от степени переработки коры выветривания бокситоматеринских пород.

Содержание щелочей в бокситах изменяется в значительных пределах.

Существует прямая взаимозависимость в содержании щелочей и окиси кремния. Высококремнистые бокситы — более щелочные (табл. 30).

В североуральских бокситах среднее содержание щелочей Na_2O 0,16% и K_2O 0,03%; отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 5$.

Содержание суммы щелочей в пределах Североуральского бокситового бассейна изменяется незначительно, имея максимум на севере 0,27% и минимум в центральной части 0,14%. Наиболее кремнистые бокситы — пестроцветные (SiO_2 7%) и яшмовидные (SiO_2 5,3%) — содержат $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ соответственно 0,35% и 0,20%, а в высококачественных красных марках рудах (содержание SiO_2 3,6%) сумма щелочей составляет 0,12%.

В амангельдинских месторождениях каменистые бокситы содержат 1,0% щелочей, глинистые 1,2%, глиноподобные 2,5%. В рыхлых бокситах щелочи не обнаружены.

Бокситы салаирских месторождений содержат Na_2O 0,83%, K_2O 0,54%, а в качестве щелочесодержащего минерала маргарит.

МАЛЫЕ ПРИМЕСИ В БОКСИТАХ

В настоящее время в бокситах установлено 43 химических элемента; содержание 27 из них меньше 0,1%.

Закономерности распространения малых примесей в бокситах различных геологических или литолого-минералогических типов изучены слабо. Однако такие элементы, как цирконий, галлий, ванадий, хром, никель и кобальт, присутствуют в составе всех бокситов.

Несомненна зависимость содержания малых примесей в бок-

Таблица 30

Месторождение	Содержание, %	
	SiO_2	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
Онежское	18,6	0,84
Боксонское	18,0	0,40
Краснооктябрьское	10,5	0,45
Амангельдинское	8,5	0,31
Татарское	4,4	0,18
Югославские	3,8	0,20

ситах и в их материнских породах. Гордон и Мурата [139], сравнивая содержания малых элементов в арканзасских бокситах и в нефелиновых сиенитах, указывают, что такие элементы, как Mg, Ca, Ba, Sr, в основном были вынесены при выветривании сиенитов и при превращении их в бокситы. При этом концентрация свинца остается практически одинаковой. В бокситах содержится больше иттрия, марганца, бериллия, ванадия, скандия, титана и циркония, чем в нефелиновых сиенитах, но здесь концентрация их меньше, чем концентрация алюминия, а концентрация молибдена, ниобия, галлия, меди и хрома в них больше, чем алюминия. В состав бокситов входит 21 малый элемент, из них 18 известны в нефелиновых сиенитах; бор, никель и кобальт в последних отсутствуют. Распространение бора, по мнению Гордона и Мурата, по-видимому, ограничивается месторождениями, связанными с эоценовыми породами (ярус Вилькокс). Источником бора могут быть реликтовые воды в морских осадках (ярус Мидвей).

В. Гольдшмидт и К. Петерс считают, что «в богатых алюминием остаточных образованиях олово почти так же сильно сконцентрировано, как и алюминий, сравнительно со средним содержанием их в литосфере»*. Концентрация бериллия, галлия, титана, циркония, олова и ниобия в бокситах увеличивается по сравнению с материнскими породами, по Гольдману [138], как правило, в 4—5 раз. Этот процесс происходит параллельно с увеличением содержания алюминия в результате выветривания и обогащения при переносе в виде коллоидных или ионных растворов. В арканзасских месторождениях концентрация малых примесей увеличивается в 2,5—3 раза. Лантаниды, иттрий и скандий обычно не концентрируются, так как они очень подвижны.

Минеральные формы, в которых малые примеси содержатся в бокситах, изучены недостаточно, иногда и совершенно неизвестны.

Большинство элементов примесей, как, например, галлий и скандий, видимо, не образуют самостоятельных минералов, а благодаря близости радиусов их ионов с радиусом ионов алюминия они входят в решетки минералов алюминия: диаспора, бёмита и гиббсита. Известно, что трехвалентный ванадий может быть связан с Fe_2O_3 и Al_2O_3 , а ниобий, вероятно, с титансодержащими минералами — рутилом, анатазом и ильменитом, так как содержание ниобия повышается в тяжелой фракции бокситов, состоящей в основном из этих минералов.

Замечена прямая зависимость между содержанием окиси железа и пятиокисью ванадия. Х. Ивекович и другие исследователи [156] считают возможным определять содержание ванадия

* В. Гольдшмидт, К. Петерс. Сб. статей по геохимии редкоземельных элементов. ОНТИ, 1938.

по содержанию железа и предлагают для этого следующую формулу: $\%V_2O_5 = 4,8 \times \%Fe_2O_3 \times 10^{-3}$. Отношение $\%V_2O_5 : \%Fe_2O_3 = 4,4 - 5,2 \times 10^{-3}$, в среднем $4,8 \times 10^{-3}$, доказывает, что ванадий в бокситах связан с железом в виде первичного железо-ванадиевого сульфида или вторичного ванадата железа. Аналогичная зависимость существует между окисью хрома и окисью железа: $4,2 - 5,9 \times 10^{-3}$, в среднем $5,1 \times 10^{-3}$. Связь ванадия с железом подтверждается увеличением его содержания в бобовинах, которые обычно более железисты, чем цемент.

Носителем ванадия является мелкий вкрапленный пирит. Этот же минерал из эпигенетических жилок не содержит ванадия. Кроме того, было установлено, что 0,001—0,003% ванадия входят в состав эпсомита североуральских бокситов.

Среднее содержание ванадия в бокситах не превышает 0,1%, а максимальное — 0,35% (месторождения Венгрии). Содержание пятиокси ванадия в североонежских бокситах очень устойчивое и колеблется в небольших пределах. Высокое содержание V_2O_5 установлено в бокситах Темирского месторождения. Обращает на себя внимание, что находящиеся в этом же районе разновозрастные и однотипные бокситы Краснооктябрьского месторождения содержат в среднем меньше V_2O_5 .

Гедеон [134, 135] считает, что ванадий в бокситах Венгрии находится в виде азотного соединения порфирина с отношением $V : N = 1 : 4$. Возможна связь ванадия с минералами алюминия, поскольку ионные радиусы Al^{3+} и V^{3+} близки; ванадий может изоморфно замещать алюминий.

Содержание V и Cr в бокситах чадобецких месторождений колеблется в значительных пределах, что также, вероятно, находится в зависимости от изменения состава бокситообразующих пород. Отмечается тенденция к повышению содержания ванадия в бокситах по сравнению с глинами. Существует тенденция к зависимости между содержанием V_2O_5 и величиной кремниевого модуля бокситов (табл. 31), подтверждая предположение о связи ванадия с минералами гидроокиси алюминия, в данном случае с гиббситом.

Содержание галлия в бокситах очень невыдержано, оно изменяется, даже в пределах одного месторождения и непостоянно для одной и той же литологической разновидности.

Основными концентраторами галлия в бокситах большинства месторождений являются минералы свободной окиси и гид-

Таблица 31

№ пробы	Кремниевый модуль	Содержание V_2O_5 (%)
4	48,0	0,11
1	13,7	0,094
9	10,1	0,096
10	9,6	0,11
2	3,0	0,078
11	1,4	0,073
7	0,9	0,032
8	0,9	0,024
12	0,75	0,026

роокиси алюминия — бёмит, гиббсит, диаспор, корунд. В бокситах некоторых месторождений концентраторами галлия, возможно, служат также минералы железа. Обе формы могут существовать одновременно. Содержание галлия в бокситообразующих гидроокислах алюминия непостоянно, что определяется не их минеральной формой, а средой и условиями их образования.

Циркон является одним из распространенных аксессуарных минералов в бокситах. Обычно он наблюдается в форме хорошо

ограниченных дипирамидально-призматических кристаллов. Реже встречаются окатанные эллипсоидальные зерна. Размеры кристаллов колеблются от нескольких до 200 мк. Соотношение длин по осям c и a около 2,5. Содержание ZrO_2 имеет тенденцию увеличиваться с ростом содержания TiO_2 (табл. 32).

Микроскопически видно, что крупные зерна циркона часто обломаны или «обсосаны», вероятно, при перемещении в процессе выветривания.

Цирконий, кроме того, входит в виде изоморфной примеси в состав гиббсита, что доказывается его наличием в щелочных растворах этого минерала.

Ниобий установлен в бокситах многих месторождений различных типов. В бокситах СССР содержание этого элемента находится на уровне 0,002—0,005%, в венгерских — 0,003—0,1%, в арканзасских — 0,05%, в индийских — 0,012—0,085%.

Д. Н. Пачаджанов считает, что основное количество ниобия в бокситах связано с минералами гидроокиси алюминия — гиббситом, бёмитом и диаспором и что некоторое его количество изоморфно входит в состав минералов железа, титана и глинистых минералов. Соотношение между отдельными формами минералогических связей ниобия меняется в зависимости от типа материнской породы. Среднее содержание тантала в бокситах составляет 0,00045%, а его минералогические связи и геохимические особенности аналогичны ниобию*.

В. А. Теняков, Э. К. Раковский и Т. П. Филиппова рассмотрели геохимию золота в бокситах. Прецизионным анализом установлено, что содержание Au в бокситах колеблется от $0,0004 \cdot 10^{-4}$ до $0,0290 \cdot 10^{-4}$ % и весьма близко к распространенности этого элемента в изверженных и осадочных породах.

Т а б л и ц а 32

№ пробы	Содержание, %	
	TiO ₂	ZrO ₂
28-Т-50	7,7	0,34
78	13,1	0,35
96	11,9	0,36
97	12,67	0,43
366	20,20	0,46

* Д. Н. Пачаджанов. Геохимическая связь тантала, ниобия и титана в бокситах. «Геохимия», 1964, № 9, с. 908—916.

Содержание Hg, по данным А. У. Абдулаева*, в палеозойских бокситах Туркестанского Алая до $6000 \cdot 10^{-5}$, в девонских бокситах Урала и Салаира $6 \cdot 10^{-5}$ %, в мезозойских бокситах Средней Азии $10 \cdot 10^{-5}$ %.

Невелико содержание в бокситах Ве.

При исследовании германиеносности бокситов Акмолинского, Верхне-Тобольского и амангельдинских месторождений** установлено, что содержание Ge изменяется в пределах 0,00010—0,00041%. Отмечается тенденция обогащения германием более высокожелезистых бокситов и вместе с этим их магнитных частей. Бокситы Североуральского и Тихвинского месторождений содержали германия: первые от 1,0 до $1,4 \cdot 10^{-4}$ % с колебанием в отдельных образцах от 0,1 до $4,1 \cdot 10^{-4}$ %, вторые — среднее содержание равно $2,5 \cdot 10^{-4}$ %, при колебании от 0,4 до $5,3 \cdot 10^{-4}$ %. При расчете коэффициентов корреляции Al—Ge и Fe—Ge установлено отсутствие корреляционных отношений между этими элементами.

В бокситах Венгрии, по данным Бардоши [110], содержание GeO_2 $2,1 \cdot 10^{-4}$ %.

Содержание Sc в бокситах североуральских месторождений находится на уровне 0,005%, с колебанием от 0,0025 до 0,01%. Имеется тенденция роста содержания Sc с увеличением содержания Al_2O_3 . О преимущественной связи Sc с минералами свободной гидроокиси алюминия свидетельствует повышенное содержание Sc в товарном гидрате глинозема по сравнению с переработанным бокситом. Гидрат глинозема уральских заводов содержит 0,009—0,015% Sc.

К элементам-примесям в бокситах относятся также Cu, Zп и Pb. Они отсутствуют, вероятно, в бокситах месторождений всех типов. Их содержание определяется составом бокситоматеринских пород. Количества этих элементов (в %) по данным разных исследователей несколько отличаются (табл. 33).

Таблица 33

Элементы	С. И. Бенеславский	К. Ф. Терентьева	Д. Бардоши	М. Гордон, К. Мурата
Cu	0,01—0,07	0,0016—0,1	0,008—0,024	0,003
Zп	0,02—0,15	0,01—0,1	0,007	0,036
Pb	0,001—0,003	0,001—0,1	0,0004—0,018	0,007
Mп	0,04—0,3	0,016—0,947	—	0,05—0,4
Ni	0,001—0,01	0,003—0,072	0,0098—0,0314	0,00064

* Абдулаев А. У. О девонских бокситах Средней Азии. Литол. и пол. ископ., 1967, № 3, с. 70—80.

** В. А. Теняков, В. И. Лавренчук. О распределении германия в бокситах. ДАН СССР, 1964, 154, № 6.

В отличие от большинства других элементов-примесей минералы-носители Cu, Zn, Pb, Mn, Ni установлены в бокситах значительно полней (табл. 34).

Таблица 34

Cu	Zn	Pb	Mn	Ni
Халькопирит Халькозин Самородная медь Ковеллин Куприт Тенорит Азурит Малахит Пирит	Сфалерит Смитсонит Каламин	Галенит	Вад Любецкит Пирролизит Полианит Псиломелан Тодорокит Родохрозит Олигонит Брейнерит	NiO (буззенит)

Природная гидроокись никеля была обнаружена в бокситах месторождения Кадуль, Франция. В прослое бёмит-каолинитового состава содержание NiO составило 23,2%.

Во многих месторождениях установлена радиоактивность бокситов. Бокситы Югославии содержат 5,8—10⁻⁴% урана, в бокситах Унтерлаусса, Австрия, обнаружены карнотит, а также оолиты, сложенные радиоактивным веществом. Уран установлен в количестве 0,006—0,028% в фосфористых породах, залегающих в основании бокситов на руднике Керквейн, Ямайка. Адамс и Ричардсон [106] указывают, что в среднем в бокситах содержится 42·10⁻⁶% Th при колебании 8·10⁻⁵—13,2·10⁻⁶% и 8·10⁻⁶% U при колебании 3·10⁻⁶—27·10⁻⁶%. Бокситы Суринама содержат 72,2·10⁻⁶% Th и 3,6·10⁻⁶% U. Предполагается, что торий и уран в этих бокситах входят в состав остаточных минералов, в частности, в циркон, о чем свидетельствует их повышенное содержание в красном шламе по сравнению с бокситами—2,81·10⁻⁶% Th и 11,6·10⁻⁶% U. Небольшое количество тория и урана переходит в товарный глинозем и алюминий.

При спектральных анализах зерна арканзасских бокситов были обнаружены очень слабые линии урана. Изучение бета-счетчиком показало, что образец, состоящий преимущественно из гиббсита, содержит 0,0002% U₃O₈ или 13,1·10⁻¹² г/г эквивалента радия; образец с 94% каолинита содержит 9,6·10⁻¹² г/г эквивалента радия. Полагают, что уран здесь находится в форме уранилового иона в титановых или циркониевых минералах или адсорбирован гиббситом, который показывает относительно высокую радиоактивность*.

* A. Frederickson. Some mechanisms for the fixation of uranium in certain sediments. Siense, 1948, 108.

Малые примеси U в бокситах успешно устанавливаются при производстве глинозема и алюминия, так как при этом происходит их своеобразное обогащение — накопление (рис. 35). В алюминатных растворах обнаруживаются: цинк, медь, фосфор, ванадий, молибден, хром, мышьяк, фтор, хлор, магний, кальций, титан, сера. В меньшей степени о малых примесях в составе бокситов можно судить по химическим анализам

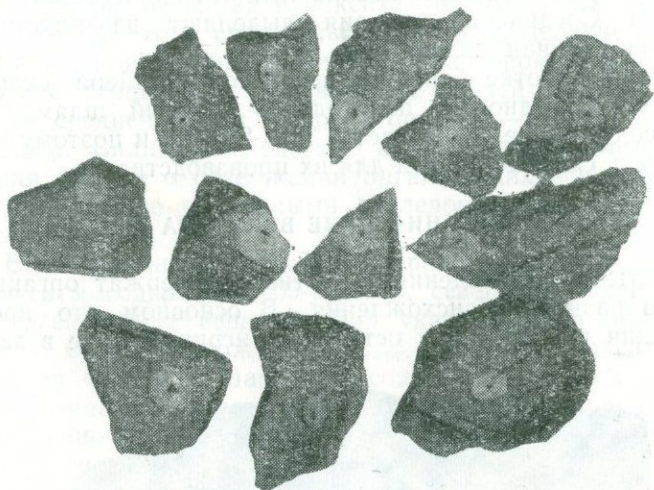


Рис. 35. Уранинит в боксите

металлического алюминия. В первичном алюминии установлены: медь, цинк, марганец, никель, хром, кобальт, свинец, ванадий, олово, галлий, фосфор, кальций, магний.

Некоторые элементы, вследствие их низкого содержания и трудностей диагностики, в бокситах непосредственно не устанавливаются. Фтор, несмотря на очень низкое содержание в бокситах, при их переработке переходит в алюминатные растворы и в некоторых случаях накапливается.

Поведение в технологическом процессе. Значительное количество товарного галлия, поступающего на мировой рынок, получается алюминиевой промышленностью в качестве побочного продукта при переработке бокситов.

Исследования и промышленная практика показали, что около $2/3$ окиси галлия из бокситов переходит в раствор, а $1/3$ остается в красном шламе. Спекая красный шлам с известняком и содой, а затем обрабатывая щелочно-алюминатным раствором, можно извлечь из бокситов остальную галлий. Таким же образом извлекается Ga из бокситов, перерабатываемых методом спекания.

В ФРГ галлий извлекается из шлама и пены, получающихся при электролизе алюминия в виде $GaCl_3$.

В качестве меры, улучшающей технологический процесс, из бокситов извлекаются (удаляются) фосфор и ванадий. Ванадий является вредной примесью в бокситах при их переработке по способу Байера. Накапливаясь в алюминатном растворе, V_2O_5 отрицательно влияет на технологические пределы, а попадая в глинозем, снижает его качество, а затем и качество металлического алюминия. Даже при незначительном содержании V_2O_5 в бокситах необходима периодическая очистка растворов. Соединения ванадия выделяют из алюминатных растворов, получая чистую V_2O_5 .

При переработке бокситов по методу Байера скандий и редкие земли полностью переходят в красный шлам, в котором их содержание возрастает в 1,5—2 раза, и поэтому бокситы могут стать сырьевой базой для их производства.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Бокситы месторождений всех типов содержат органическое вещество разного происхождения. В основном это продукты разложения растительных остатков, мигрировавшие в залежах,



Рис. 36. Органические вещества в боксите

реже наблюдаются минерализованные растительные остатки, совсем редко битумы нефтяного ряда (рис. 36) и даже капельножидкая и затвердевшая нефть. Во многих месторождениях имеются прослои углефицированных растительных остатков и иногда свежих спор и семян.

Органическое вещество в шлифах южнотиманских бокситов представлено хорошо наблюдаемыми растительными остат-

ками — срезами листьев, стеблей и продуктами их разложения в виде разветвляющихся затеков в бокситовом веществе.

Содержание органического вещества в бокситах некоторых месторождений следующее (%): амангельдинских 0,108—0,260, северо уральских 0,180, североонежских 0,200, южнотиманских 0,470; максимальное 3—5% было обнаружено в бокситах Горностаевского месторождения (Северный Урал).

Органические вещества в бокситах имеют аллохтонное происхождение. Об этом свидетельствует распределение органики в месторождении Меснги (Гвинея), в котором максимальное содержание характерно для верхних частей разреза (0,17—0,19%), в средней части разреза оно 0,11—0,14%, в нижней 0,07—0,15%. Видимо, вследствие несовершенства методов определения данные о содержании органических веществ в бокситах, приводимые различными исследователями, значительно отличаются.

По Е. П. Левандо и Н. И. Шапрановой [68], североонежские бокситы содержат 0,05—0,15%, североуральские — 0,48—1,09% органических веществ. Они указывают на прямую зависимость между содержанием $C_{орг}$ и Fe^{+2} . В бокситах месторождения «Красная шапочка» содержится 0,052% битумов, 0,036% гуминов, в бокситах Соколовского месторождения — соответственно 0,009% и 0,030% [29]. По В. А. Деревянкину и С. И. Кузнецову [50], органические вещества в бокситах североуральских месторождений составляют 0,064%, а амангельдинских 0,106%. Они в основном представлены битумом, составляющим в первых ~ 58%, во вторых ~ 77% от общего содержания органических веществ. В бокситах присутствуют три разновидности гуминовых кислот: растворимые в воде фульвокислоты, растворимые в спирте гиматомелановые кислоты и нерастворимые в этих растворителях гумусовые кислоты.

В североуральских бокситах преобладают гиматомелановые, а в амангельдинских — гумусовые кислоты (табл. 35).

Таблица 35

Химический состав органических веществ бокситов (%) североуральских и амангельдинских месторождений (по Деревянкину и Кузнецову)

Месторождения	Углерод	Водород	Кислород	Азот	Сера и галогены	Зола
Североуральские	73,13	8,98	11,86	—	1,87	4,16
Амангельдинские	81,33	9,48	8,03	—	—	1,16

Поведение в технологическом процессе. Присутствие органических веществ в бокситах, перерабатываемых по способу Байера, вредно сказывается на технологическом процессе. Накапливаясь в алюминатных растворах, они ухуд-

шают выщелачивание бёмита и гиббсита. По данным В. А. Дервянкина [49], содержание органических веществ в алюминатном растворе до 2% от $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ уменьшает растворение этих минералов на 10% при двухчасовом выщелачивании. Органические вещества замедляют отстаивание красного шлама, затрудняют процесс упаривания алюминатных растворов и выкристаллизацию из них моногидрата соды.

Глава IV

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ БОКСИТОВ СССР

До настоящего времени опубликована только одна классификация минералов бокситов [53] применительно к североуральским месторождениям. Здесь выделены три группы минералов.

I. Входящие в состав осадочных накоплений: диаспор, бёмит, гематит, каолинит, пирит, сидерит, лептохлорит и др.; кластические: кварц, рутил, циркон, плагиоклазы и др.

II. Возникшие в результате псевдо-гидротермальных изменений: кальцит, пирит.

III. Образовавшиеся при современном выветривании: гидроокислы железа, каолинит, галлуазит и др.

В зарубежной печати этот вопрос не освещался. Нами предлагается следующая классификация бокситов с выделением двух генетических типов (табл. 36).

Бокситы месторождений СССР могут быть разделены по главному минералу — свободной окиси алюминия на четыре типа: гиббситовый, бёмитовый, диаспоровый и корундовый. Однако бокситы обычно имеют биминеральный состав с парагенезисом: гиббсит — бёмит, бёмит — диаспор, гиббсит — корунд, диаспор — корунд.

Тип бокситов в основном соответствует геологическому возрасту месторождений.

На территории СССР выделяются следующие бокситовые провинции промышленного значения: 1) Северо-Западная карбоновая бёмитовая провинция, 2) Северо-Уральская девонская бокситовая провинция, 3) Белгородская карбоновая бёмитовая провинция, 4) Североказахстанская верхнемезозойско-нижнетретичная гиббситовая провинция, 5) Центрально-сибирская верхнемезозойско-нижнетретичная гиббситовая провинция.

Не имеют промышленного значения, но могут выделяться как самостоятельные бокситовые минералогические области.

1) Украинская верхнемезозойско-верхнетретичная гиббситовая область, 2) Среднеуральская верхнемезозойская гиббситовая область, 3) Западносибирская верхнемезозойская гиббситовая область, 4) Среднеазиатская диаспоровая область, 5) Салаир-

Первичные минералы		Вторичные минералы (диагенетические, эпигенетические, гипергенные и метаморфические)				
реликтовые материнских пород или терригенные	при кристаллизации продуктов химического разложения минералов материнских пород	при перераспределении внутри залежи (жильная форма)	при инфильтрации в залежь	при окислении и гидратации	при поверхностном выветривании	при метаморфизме
Полевые шпаты	Комплексный гель или гели Al—Si—Fe—Ti	Корунд (холодно-температурный)	Диапор	Гетит Гидрогематит Гидрогетит Маггемит Лейкоксен Каламин Окислы Cu Сульфаты Al, Fe Al—Fe, K—Fe, K—Al	Гиббсит	Корунд
Пироксены		Гиббсит	Гиббсит		Аллофан	Магнетит
Кварц		Рutil	Рutil		Каолинит	Хлоритоид
Слюда		Бёмит	Сфен		Норстандит	Маргарит
Эпидот		Гиббсит	Апатит			Перовскит
Диопсид		Норстандит	Накрит			
Шпинель		Байерит	Диккит			
Ортит		Диапор	Каолинит			
Турмалин		Опал	Хлориды: Fe—Mg, Mg, Al			
Рutil		Кварц	Карбонаты: Ca, Fe, Mn			
Ильменит		Халцедон	Сульфиды: Fe, Cu, Zn			
Хромит		Гематит	Фосфаты: Sr—Al			
Магнетит		Гетит	Сульфосоли: Cu—As, Cu—Sb			
Гранат		Алюмогематит	Цеолиты			
Каолинит		Алюмогетит	Окислы U, Mn			
Гидрослюда		Рutil				
Циркон		Анатаз				
		Циркон				

ская диаспоровая область, б) Восточно-Саянская ордовикская бёмитовая область.

Некоторые исследователи устанавливали прямую связь между минеральным типом бокситов и их возрастом. Но минеральный состав бокситов зависит только от геохимической среды их образования, состава вмещающих пород, условий обескремнивания (интенсивности, рН и Eh промывающих вод).

СЕВЕРО-ЗАПАДНАЯ КАРБОНОВАЯ БЁМИТОВАЯ ПРОВИНЦИЯ

1. Тихвинский бокситовый район. Бокситы месторождения района очень близки по своему вещественному составу. Бокситовое вещество в основном находится в скрытокристаллическом или в слабо раскристаллизованном состоянии. Структура бокситов — бобовая, псевдобобовая, хлопьевато-сгустковая, в отдельных участках колломорфная; главными бокситообразующими минералами являются гиббсит, бёмит, каолинит. Второстепенные минералы представлены гидрослюдай, галлузитом, аллофаном, гематитом, гетитом, кальцитом. Акцессории — рутил, ильменит, циркон, турмалин, цоизит. Распределение химических и минеральных компонентов в залежи, а также колебания отношения Al_2O_3/SiO_2 подчиняются определенной закономерности. Содержание окиси кремния падает к середине залежи и возрастает к основанию. Содержание окиси алюминия, а также свободной гидроокиси алюминия имеет максимум в центральной части залежей, уменьшаясь к кровле и почве. Наибольшее количество окиси железа и окиси кальция отмечено в верхней части залежи и остается в основном на одном уровне в ее остальной части. Содержания Fe_2O_3 , CaO вообще изменяются в залежах в широких пределах как по отдельным скважинам, так и в среднем составе по блокам. Определенной закономерности в распределении этих окислов не установлено. Обогащение верхней части разреза залежей имеет вторичный характер. Содержание двуокиси титана имеет явную тенденцию к возрастанию в середине залежи и к уменьшению по направлению к кровле и к почве. Отношение $Al_2O_3:SiO_2$ закономерно увеличивается к середине залежи; в этом же направлении уменьшается отношение $SiO_2:TiO_2$; в то же время отмечено довольно постоянное отношение $Al_2O_3:TiO_2$. Последнее свидетельствует о том, что двуокись титана мигрирует в залежи параллельно с миграцией гидроокиси алюминия.

Распределение в залежи минералов характеризуется определенной закономерностью. Содержание каолинита имеет минимум в середине залежей, увеличиваясь к кровле и к почве. При наличии в бокситах одновременно гиббсита и бёмита также отмечается закономерность в их распределении в залежах. В Явосемском месторождении гиббсит концентрируется в верхней части разреза, затем имеется гиббсит-бёмитовая зона, кото-

рая переходит в чисто бёмитовую. В Радынском месторождении содержание гиббсита увеличивается от верхней части залежи к нижней.

В бокситах тихвинских месторождений присутствуют растительные остатки. Последние замещены глинистым веществом, кальцитом, гидроокислами железа, которые адсорбируют Cu , Ag , As , Zn , Ba . По этим остаткам образуются также пирит и марказит. Наличие в тихвинских бокситах диаспора (по И. В. Пуаре еще и γ -диаспора) и даже корунда нашими наблюдениями не подтверждается.

2. Североонежский бокситовый район. Бокситы гиббситовые и бёмитовые с резким преобладанием последних. Закономерности положения этих разновидностей в общем мало выяснены. К. И. Трубина считает, что бёмитовые бокситы являются первичными и приурочены к депрессиям в верхнедевонских породах, залегая на каолиновой зоне. Гиббситовые бокситы приурочены к поднятиям и к пологим склонам древнего рельефа. В целом строение бокситоносной толщи очень невыдержанное, собственно бокситы слагают среднюю часть толщи, постепенно переходя в аллиты, а затем в сиаллиты. Среди низкомодульных бокситов встречаются отдельные небольшие участки, сложенные высококачественными рудами, с содержанием Al_2O_3 больше 60% и кремниевым модулем 10—12. Бокситы представлены большим числом разновидностей, отличающихся по окраске, текстуре, структуре и вещественному составу. Изменение содержания основных компонентов находится в зависимости от мощности залежей, которая в свою очередь определяется рельефом подстилающих пород. Содержания Al_2O_3 выше во впадинах, SiO_2 — на поднятиях, Fe_2O_3 — в верхних частях толщи. Бокситовое вещество мелкодисперсное.

Главными бокситообразующими минералами являются бёмит и гиббсит, второстепенными — каолинит, гидрослюды, кварц, кварцин, цеолиты, гематит, гетит, кальцит, рутил, анатаз. Бёмит представлен двумя разновидностями — дисперсной и кристаллической. Гиббсит обычно крупнокристаллический. Бёмит обладает резко различной вскрываемостью, степень растворимости от 1,5 до 21,5%. В среднем отношение количества гиббсита к бёмиту равно 2:3 до чисто бёмитовых разностей. Для североонежских бокситов сравнительно с другими месторождениями СССР характерно высокое содержание Cr_2O_3 , а также значительное содержание гипса, достигающее 20%. Пиритизация бокситов очень невысокая. Содержание органического вещества около 0,025%, часто оно представлено большим количеством измененных растительных остатков. Бокситы вблизи последних обесцвечены.

3. Тиманский бокситовый район. Бокситы двух типов: южно- и северотиманские — бёмитовые, верхнетиманские — гиббситовые. Бокситовое вещество, особенно бёмитовое, находится в дис-

персном состоянии: оно состоит из тесноагрегированных бёмита и каолинита. Небольшая часть бёмита представлена ромбоэдрическими кристаллами, а часть каолинита — крупными вермикулитовидными агрегатами. В бокситах отмечено значительное содержание гидрослюды, преимущественно в нижней части залежей южнотиманских месторождений. В бокситах этих месторождений в небольшом количестве находится гиббсит (1—2%) и диаспор. В некоторых участках залежей широко развит хлорит из группы клинохлора. Для южнотиманских месторождений характерно высокое содержание серы, превышающее требования ГОСТ 972—50. Сульфиды представлены пиритом, марказитом и мельниковитом. Распределение сульфидов железа в залежах неравномерное. В бокситах присутствует базоалюминит. Другой характерной чертой южнотиманских бокситов является их маложелезистость. Среднее содержание Fe_2O_3 составляет 6—7%. Окись железа связана в гематогель, гематит, гетит и, видимо, находится в двух генерациях — сингенетичной первичному веществу и во вторичной, которая образуется при окислении сульфидов железа. Карбонаты представлены кальцитом и сидеритом. Титан связан в мелкокристаллические рутил и анатаз, дающие так называемые комковые формы, реже в виде обломочных зерен. Содержание органического вещества от 0,14 до 1%. Бокситы верхнеухтинских месторождений в основном гиббситового состава (20—70%) но примесь бёмита на некоторых участках достигает 43%. Содержание SiO_2 в бокситах высокое, окись кремния связана в каолинит, гидрослюду и кварц; редко встречаются зерна полевых шпатов. Наблюдается замещение гидрослюды каолинитом. В очень небольшом количестве присутствует хлорит (<0,5%). Кальцитизация бокситов небольшая, пиритизация отсутствует. Наблюдаются многочисленные гиббситизированные и гематитизированные ткани растений и семена.

Бокситы месторождения «50 лет Коми» — бёмитовые, с очень небольшой (до 5%) примесью гиббсита и диаспора (до 4%). Окись кремния находится в форме каолинита, хлорита и в небольшом количестве монтмориллонита. От южнотиманских бокситов они отличаются очень высоким содержанием Fe_2O_3 , достигающим 30%. Окись железа представлена гематогелем, гематитом и гетитом. Последний имеет значительное развитие.

СЕВЕРО-УРАЛЬСКАЯ ДЕВОНСКАЯ БОКСИТОВАЯ ПРОВИНЦИЯ

Здесь находятся месторождения диаспоровых бокситов — «Красная шапочка» и I, II, III Северные, Кальинское, Черемушкинские, объединенные под общим названием североуральских, а также месторождения ивдельской группы: Горностаевское, Тошинское, XIX партсъезда и др.

В североуральских месторождениях встречаются диаспоровые, бёмитовые и богатые пиритом бокситы.

Бокситообразующие минералы представлены более чем 60-ю формами, из которых в количестве более 60% имеются диаспор и бёмит, 18—22% гематита, 1—6% каолинита и хлорита, 0,5—8% кальцита, 0,5—10% пирита, мельниковита, марказита (табл. 37).

Бокситовая толща представляет собой большое число сближенных карстовых воронок различной глубины и объема. Наклонное положение бокситовой толщи определило наличие здесь двух основных зон — выше и ниже уровня грунтовых вод. Кроме того, отмечается горизонтальная зона, образовавшаяся вследствие выполаживания толщи при ее проседании. В зоне ниже уровня грунтовых вод — ее наиболее глубокая часть — может быть выделена хлоритовая зона.

Бокситы горизонтальной зоны характеризуются значительной глинизацией за счет замыва в поры поверхностными водами карстовой глины. На поверхностных выходах сернистых «пестроцветных» бокситов за счет окисления пирита образуются многочисленные простые и сложные сульфаты: мелантерит, бутлерит, галотрихит, гипс, а также гиббсит, галлуазит, диккит, каолинит.

К зоне выше уровня грунтовых вод приурочены наиболее высокомолекулярные, низкокарбонатные и малосернистые руды. Такое обогащение бокситов обусловлено вымывающим и выщелачивающим действием активно циркулирующих грунтовых вод.

В зоне ниже уровня грунтовых вод находятся наиболее типичные для всего месторождения бокситы. Содержания серы и CO_2 с глубиной здесь повышаются, отражая степень окисления сульфидов и выщелачивания карбонатов. Одновременно происходит постепенное изменение отношения количества Fe_2O_3 и FeO за счет увеличения последнего. С глубиной возрастает бокситообразующее значение хлоритов, заменяющих каолинит.

Причины возникновения хлоритовой минерализации хлоритовой зоны пока неясны.

Вторичная минерализация в общем не сказалась на составе бокситов североуральских месторождений. Ничтожное значение имеют вторичные процессы — диаспоризация, пиритизация, кальцитизация и каолинизация в виде секущих микрожилок, а также местное обезжелезивание (обеление бокситов). Локальное дебокситизирующее значение имеет каолинизация в зонах тектонических нарушений, в контакте с породами кровли, которая привела к образованию так называемых «тигровых» бокситов. Вторичным процессом нужно считать обескремнивание бокситов, происходящее под воздействием карстовых вод, содержащих угольную кислоту.

Совершенно ничтожное значение имеет цеолитизация во всех месторождениях, кроме самого северного — Сосьвинского. Состав этих бокситов отличается от бокситов других месторождений преимущественно бёмитовым составом, наличием хлорита,

Оксиды и гидрооксиды	Силикаты	Карбонаты	Сульфиды	Сульфаты	Фосфаты	Прочие	Органическое вещество
Диаспор Бёмит Гематит Брукит Рutil Анатаз Ильменит Гетит Гидрогематит Гидрогетит Лепидокрокит Магнетит Кварц Халцедон Опал Куприт Тенорит Каламин Любецкит Пиrolюзит Полианит Псиломелан Вад	Каолинит Шамозит Диккит Галлуазит Серицит Сфен Феррьерит Шабазит Циркон Филлипсит	Кальцит Сидерит Алюмогидро- кальцит Анкерит Гидромагнезит Гайит Малахит Азурит Смитсонит Родохрозит Доломит	Пирит Марказит Мельниковит Халькопирит Халькозин Ковеллин Сфалерит	Мелантерит Ярозит Гипс Бутлерит Галотрихит Сидерофиллит Эпсомит	Апатит Франколит Эвансит Сванбергит	Полевые шпаты (альбит, аль- бит-олиго- клаз, лабра- дор, микро- клин, орто- клаз) Эпидот Гранат Самородная медь	Имсонит Капельножид- кая нефть Растительные остатки Озокерит

начиная с приповерхностной части. Для бокситов этого месторождения содержание цеолита — шабазита достигает 4,5%.

Месторождения ивдельской группы в основном диаспоровые с примесью бёмита.

В Горностаевском месторождении диаспор наблюдается в форме столбчато-призматических, иногда веретенообразных кристаллов; последние, видимо, представляют псевдоморфозы по бёмиту. Бокситообразующими минералами являются хлориты — дафнит и бавалит (5—14%), кальцит (2—5%), сидерит (4,5—12%), каолинит (15,5—29%), пирит (2,5—15,5%). Бокситы имеют высокое содержание органического вещества — до 6,5%. Широко развита вторичная минерализация; в виде жилок и налетов на плоскостях кливажа выделяются кальцит, сидерит, кварц и халцедон.

Юртищенские 1 и 2 месторождения по составу бокситов аналогичны Горностаевскому. Характерно наличие трудно вскрываемой формы диаспора — недоизвлечение Al_2O_3 в стандартных условиях составляет около 12% по сравнению с теоретически возможной.

Среднеуральская бокситоносная область. Многочисленные месторождения и бокситопроявления находятся на восточном склоне Среднего Урала. Они имеют ограниченное промышленное значение. Бокситы всех месторождений являются гиббситовыми. Залежи имеют сложный литологический состав, что определяет непостоянство и невыдержанность вещественного состава. Первичный состав бокситов всех месторождений одинаков и представлен гиббситом, каолинитом, кварцем, гематитом, гетитом, анатазом, рутилом, ильменитом, комплексным Al-Fe гелем, халцедоном или опалом. В бокситах Соколовского месторождения установлена примесь бёмита и корунда; на рентгенограммах имеются характерные линии диаспора. Во многих месторождениях бокситы содержат реликтовые минералы митеринских пород — полевые шпаты, слюды, а также обломки малоизмененных диабаза и порфирита (Бурнинское, Одинское, Соколовское месторождения).

Генетически связанные с основными породами бокситы Каменского района имеют высокое содержание Fe_2O_3 (в Колчеданском и Пироговском — до 36%), а также TiO_2 , достигающее 11%.

Вторичная минерализация, которая определила современный состав бокситов в разных месторождениях, имеет свои особенности. Общим для большинства месторождений является процесс сидеритизации. В Соколовском месторождении бокситы содержат до 32% сидерита, в Южноодинском в среднем — 12%, в Североколчеданском — 4%. В Бурнинском и Одинском месторождениях сидерит имеет две генерации. Бокситы этих месторождений, а также Пироговского, подверглись значительной хлоритизации. В некоторых месторождениях установлена вторичная цеолитизация: в колчеданском боксите обнаружены гармо-

том и гейландит, в соколовском — впервые определен вторичный сванбергит.

Севернее указанных месторождений, в Мугайском и Алапаевском районах известны однотипные бокситы. В состав мугайских бокситов входят гиббсит, корунд, каолинит, галлуазит, хлорит, кварц, сидерит, гематит, магнетит, пирит, рутил, анатаз. Современный состав бокситов определяется наложением на первичный состав вторичных процессов: сидеритизации, хлоритизации, кальцитизации, обезжелезивания, пиритизации.

Промышленные месторождения и бокситопоявления известны в бассейнах рек Ай и Юрюзань, Катав и Сим; они имеют позднефранский возраст (D_3) и диаспор-бёмитовый состав.

Бокситы месторождений Межевой Лог, Первомайского, Блиново-Каменского, Кургазакского, Алексеевского, Барсучий Лог, Краснокаменского имеют однотипный состав. Они содержат диаспор, бёмит, каолинит, хлорит, кварц, гематит, кальцит, сидерит, рутил, анатаз ильменит, пирит. Вторичные процессы выразились в сидеритизации, хлоритизации и в местной миграции Al_2O_3 , проявившейся в образовании вторичного диаспора.

Хлорит в большинстве месторождений представлен шамозитом, в Сепеевском месторождении по составу близок к дафниту. Содержание хлоритов колеблется в пределах 10—25% (Черепанов Лог — Кукшик).

На поверхностных выходах боксит подвергается выветриванию с образованием гиббсита, аллофана, фельшёбанита. Образование этих минералов связано с сернокислотным выветриванием.

Бокситовые породы месторождений, находящихся на западном склоне Урала в пределах Челябинской области, имеют аналогичный состав. Видимо, на их состав в значительной степени повлияли вторичные процессы, главным образом хлоритизация. В породах Усть-Катавского месторождения содержание афросидерита в среднем 46%, в породах Качканарского месторождения — 14%. В породах последнего указывается на присутствие нонтронита (14%).

БЕЛГОРОДСКАЯ БОКСИТОВАЯ ПРОВИНЦИЯ

На территории Курской магнитной аномалии выявлено несколько крупных месторождений бокситов, связанных корой выветривания различных сланцев и амфиболитов. Бокситы представлены бёмитовым, гиббситовым и смешанным типами.

Химический состав бокситов, которые соответствуют требованиям ГОСТа, характеризуется следующими особенностями. При том, что величина кремневого модуля находится на уровне ГОСТа, содержание Al_2O_3 превышает требования на 20—40%. Железо в значительной части присутствует в форме закиси, а не окиси, как обычно: FeO составляет 50—80% от валового со-

держания общей суммы окислов железа. Резко снижено количество TiO_2 по сравнению с бокситами других месторождений СССР: содержание TiO_2 колеблется от 0,7 до 2,0%; $Al_2O_3 : TiO_2 = (30 + 40) : 1$; $Fe_2O_3_{общ} : TiO_2 = 12 : 1$ (для северо-снежных бокситов эти отношения равны соответственно 17 : 1 и 4 : 1, для североуральских — 19 : 1 и 11 : 1). Содержание CaO невысокое: следы — 2%, обычно 0,1—0,3%; содержание MgO выше обычного в 4—5 раз. Для бокситов КМА характерна высокая карбонатность, обусловленная присутствием сидерита, что относит их к рудам второго сорта, а также малосернистость — содержание серы соответствует требованиям ГОСТа.

Для минералов, входящих в состав бокситов, также характерны некоторые особенности. Бёмит в бокситах Яковлевского и Висловского месторождений в основном представлен крупными ромбоэдрическими кристаллами. В бёмитовых бокситах присутствует диаспор.

Характерной чертой бокситов всех известных месторождений Белгородской провинции является породообразующее значение в них минералов группы хлоритов, с которыми связано основное количество SiO_2 . Некоторые виды хлоритов, видимо, содержат Al^{IV} , вследствие чего они не реагируют со щелочно-алюминатным раствором в технологическом процессе по методу Байера. Белгородские бокситы имеют гораздо более высокое содержание турмалина, чем в других бокситах СССР. Этот минерал представлен реликтовой и аутигенной формой. Особенностью этого турмалина является необычно высокое содержание в нем Al_2O_3 .

Первичный состав бокситов осложнен вторичными процессами, из которых наиболее широко развитыми являются хлоритизация, сидеритизация и гиббситизация.

СЕВЕРО-КАЗАХСТАНСКАЯ ВЕРХНЕМЕЗОЗОЙСКО-НИЖНЕТРЕТИЧНАЯ И ГИББИТОВАЯ ПРОВИНЦИЯ

Бокситы многочисленных месторождений Тургайского прогиба гиббситовые. По содержанию количественно второстепенного, но технологически важного компонента они делятся на карбонатные и бескарбонатные. Кроме гиббсита, который является главным бокситообразующим минералом в бокситах всех месторождений, в качестве небольшой примеси присутствует корунд — в Новоильинском до 3,5%, в Наурзумском до 20%. В некоторых месторождениях — Верхнетобольском, Новоильинском — обнаружены бёмит и диаспор. В незначительном количестве в составе бокситов многих месторождений присутствует окись алюминия, входящая в виде изоморфной примеси в минералы окиси и гидроксиды железа — гематит, магнетит, гетит. Окись кремния связана в каолинит, галлуазит, гидрослюда, хлориты, а также находится в форме кварца и халцедона. Большое содержание гидрослюда характерно для бокситов таунсорской группы

месторождений. В тавриченских бокситах содержание хлорита колеблется от 0,5 до 6%.

В бокситах большинства месторождений, кроме амангельдинской группы, присутствует сидерит, содержание которого в некоторых залежах и участках превышает 10%. В подчиненном количестве присутствует в бокситах кальцит. В бокситах многих месторождений (II Аятское, Краснооктябрьское и др.) обнаружены многочисленные зерна полевых шпатов, пироксена и некоторых других минералов бокситоматеринских пород. В бокситах Краснооктябрьского, Верхнетобольского и некоторых других районов установлено повышенное количество органического вещества, в основном в форме растительных остатков, обычно минерализованных. В краснооктябрьских бокситах гиббсит представлен двумя-тремя генерациями: I — мелкозернистой и дисперсной формой, тесно агрегированной с каолинитом, II — крупными шестоватыми и пластинчатыми кристаллами, выполняющими трещины и поры, III — вторичный гиббсит, который развивается по хлориту, замещающему сидерит. Гиббсит замещает также кварц и прорастает в сидерит.

В бокситах Краснооктябрьского, Покровского месторождений наблюдаются агрегаты гиббсита, образующие псевдоморфозы по полевым шпатам.

Для большинства месторождений Тургайского прогиба характерно интенсивное проявление вторичных процессов минералообразования в бокситах. Наиболее распространенным является процесс сидеритизации (например, Краснооктябрьское, II Аятское и некоторые другие месторождения). Сидерит замещает вещество бокситов и, окисляясь в свою очередь замещается хлоритом.

С вторичными процессами связано и превращение корунда в гиббсит, которое происходит в условиях гидратации бокситов. Вторичное происхождение имеет также гетит, о чем свидетельствует его выделение в трещинках и порах. Такое же происхождение имеет гипс, присутствующий в бокситах Кужу-Кульского месторождения. Содержание этого минерала в целом невысокое, но на некоторых участках достигает 10%. Гипс ассоциирует с гиббситом.

Западно-Казахстанская бокситоносная область. Промышленные месторождения до настоящего времени в области не выявлены. Большинство известных рудопроявлений имеет типичное автохтонное происхождение. Они приурочены к корам выветривания основных пород габбро-порфиринов, диабазов, ультрабазитов. Имеются также месторождения, приуроченные к карстовым депрессиям, это бокситы гиббситового типа. Прочие минералы представлены каолинитом, хлоритом, гематитом, гетитом, гидрогематитом, кварцем, анатазом, рутилом, лейкоксенизированным ильменитом.

В Актогайском месторождении установлено присутствие алю-

могетита и корунда. Количество последнего достигает 8,5% при соотношении его метастабильной и стабильной форм от 6:1 до 2:1. В бокситах Сор-Кульского месторождения содержание корунда 10—23%.

ЦЕНТРАЛЬНО-СИБИРСКАЯ ВЕРХНЕМЕЗОЗОЙСКО-НИЖНЕТРЕТИЧНАЯ ГИББСИТОВАЯ ПРОВИНЦИЯ

Месторождения известны в двух основных районах: на Енисейском кряже и на Чадобецком поднятии.

Бокситы в общем характеризуются пониженным содержанием Al_2O_3 —35—40%, высоким Fe_2O —более 25%, небольшим количеством карбонатов (менее 0,5% CO_2) и серы (менее 0,1%) и во многих месторождениях большим содержанием TiO_2 —более 4%.

Главным бокситообразующим минералом во всех месторождениях является гиббсит. Свободная окись алюминия находится также в форме корунда и изоморфной примеси в минералах окиси и гидроокиси железа. В бокситах Татарского месторождения обнаружен бёмит. В чадобецких и киргитейских бокситах содержание корунда достигает 10%. Гиббсит представлен тремя разновидностями: нераскристаллизованной, дисперсной и крупнокристаллической. Преобладающий облик кристаллов—короткие призмы, реже—гексагональные пластинки и чешуйки. Наблюдаются также прямоугольные агрегаты дисперсного гиббсита, представляющие псевдоморфозы по полевым шпатам. Окись кремния в основном связана в каолинит или находится в форме кварца. Соотношение содержаний этих минералов обычно 5—6:1. Количество других кремнийсодержащих минералов—хлорита, халцедона, слюды, гидрослюды, полевых шпатов и галлузита—невелико.

Титановые минералы представлены рутилом, анатазом, лейкоксенном, ильменитом, а в татарских бокситах также брукитом, в чадобецких—дельтеритом. Анатаз и рутил присутствуют в приблизительно одинаковых количествах, иногда преобладает анатаз. С титановыми минералами связаны некоторые редкие элементы, обычно ниобий.

Для бокситов Центрального месторождения чадобецкой группы характерно резко повышенное содержание TiO_2 по сравнению с бокситами других месторождений СССР—0,35—0,46%.

Фосфорный ангидрит находится в форме Fe-Al-фосфатов. В Березовском месторождении татарской группы обнаружены небольшие участки бокситов, в составе которых имеются крупные скопления апатита в виде друз и инкрустаций пор. С апатитом ассоциирует курскит.

Для месторождений Енисейского кряжа и Чадобецкого поднятия характерно отсутствие сколько-нибудь значительной

вторичной минерализации. Эти процессы представлены только вторичной гиббситизацией по трещинкам и порам, обусловленной местной миграцией Al_2O_3 внутри залежей, местным обезжелезиванием и ферритизацией; обычно наблюдающиеся в бокситах сидеритизация и сульфидизация отсутствуют. Известные в Центральном и Киргитейском месторождениях скопления сидерита приурочиваются к очень ограниченному участкам. Вторичный характер имеет обогащение бокситов Березовского месторождения фосфором.

ЗАПАДНО-СИБИРСКАЯ ВЕРХНЕМЕЗОЗОЙСКАЯ ГИББСИТОВАЯ ОБЛАСТЬ

В настоящее время известно только одно месторождение промышленного, хотя и ограниченного значения — Барзасское. Бокситы имеют пестрый литологический, а также непостоянный химический состав: SiO_2 6,3—21,5; Al_2O_3 35,5—48,5; Fe_2O_3 5,7—38,2; FeO 0,3—0,6; TiO_2 2,3—5,9; CaO следы — 0,5; MgO следы — 0,5; P_2O_5 0,2—0,55; R_2O 0,3—0,5; п. п. п. 18,5—24,5.

В составе бокситов присутствуют: гиббсит, каолинит, гидрослюда, хлорит, гематит, гетит, магнетит, алюмогетит, маггемит, алюмомаггемит. Обнаружен редкий фосфат — сульфат алюминия из группы флоренсита — гойяцита, видимо, промежуточная форма между горцейкситом и гинсдалитом; для барзасских бокситов характерно значительное недоизвлечение Al_2O_3 — до 7,1%.

САЛАЙРСКАЯ ДИАСПОРОВАЯ ОБЛАСТЬ

На Салайре известно несколько непромышленных по запасам и качеству месторождений и рудопроявлений бокситов девонского возраста. Не соответствует требованиям ГОСТ 972—50 и повышенное содержание в них CO_2 . Бокситы — диаспоровые. На их составе сказалось термальное влияние интрузии, апофизы которой даже пересекают залежь Обуховского месторождения. В результате метаморфизма в бокситах Обуховского месторождения произошла дегидратация диаспора до корунда и образование слюды и хлоритоида. Установлена промежуточная форма диаспор-корунд. В обуховских бокситах присутствуют лептохлориты, сидерит, пирит.

Бокситы Октябрьского и Новогоднего месторождений по своему составу близки между собой, в них отмечены: диаспор, слюда, хлоритоид, хлорит, гематит-кальцит, серпентин, кварц, пирит.

Для бокситов всех месторождений Салайра характерна вторичная минерализация, проявившаяся в образовании микрожлоков довольно разнообразного состава: серпентиновых, слюди-

стых, диаспоровых, хлоритовых, сидеритовых. Состав жильного материала свидетельствует о том, что вторичные процессы, видимо, проходили в несколько этапов.

ВОСТОЧНО-САЯНСКАЯ БОКСИТОНОСНАЯ СУБПРОВИНЦИЯ

В настоящее время известно одно месторождение — Боксонское с непромышленным по качеству бокситом. Среднее значение кремниевого модуля в породах месторождения, утвержденных ГКЗ как забалансовые, 1,9. В раздувах залежи по мощности, при ее приуроченности к глубоким впадинам в подстилающих доломитах, бокситовые породы становятся кондиционными; величина кремниевого модуля достигает на некоторых участках 10—12. В состав бокситов входят: бёмит, диаспор, хлориты (дафнит, пеннин, тюрингит), каолинит, диккит, накрит, галлуазит, гидрослюда, серпентин, монтмориллонит, пирофиллит, слюды, мусковит, серицит, гематит, гидрогематит, кальцит, рутил, анатаз, кварц, халцедон, опал, пирит.

В бокситах Боксонского месторождения широко развиты микрожилки минералов. В многочисленных трещинках обнаружены: накрит, диккит, каолинит, галлуазит, серпентин, хлорит, кальцит, кварц.

По соотношению основных бокситообразующих минералов К. Ф. Терентьева выделяет несколько разновидностей бокситов: 1) гематит-каолинит-бёмитовую; 2) гематит-каолинит-диаспор-бёмитовую; 3) гематит-каолинит-бёмит-диаспоровую; 4) бёмит-каолинит-хлоритовую; 5) гематит-хлорит-диаспоровую; 6) хлорит-диаспоровую; 7) диаспор-каолинит-хлоритовую; 8) диаспор-хлоритовую; 9) гематит-гетит-каолинитовую.

Некоторые разновидности бокситов сильно пиритизированы, особенно серые и зеленые. В отдельных участках содержание пирита достигает 5—10%.

УКРАИНСКАЯ БОКСИТОНОСНАЯ ГИББСИТОВАЯ ОБЛАСТЬ

Единственным месторождением, имеющим ограниченное промышленное значение, является Высокопольское. Здесь имеется два типа бокситов: 1) на коре выветривания амфиболитов, хлоритовых и роговообманковых сланцев; 2) среди континентальных образований бучакской свиты.

У бокситов первого типа имеются разновидности с реликтовой структурой материнских пород. В состав бокситов входят: гиббсит, бёмит, каолинит, алюмогетит, гематит, гидрогематит, гетит.

Второе известное на Украине месторождение бокситов — Смелянское — не имеет промышленного значения. В нем также выделяются бокситы: 1) образовавшиеся на коре выветривания

лабрадоритов; 2) приуроченные к отложениям раннемелового возраста.

Главным бокситообразующим минералом является гиббсит, образующийся по калиевому полевому шпату, каолиниту и пироксену. Имеется значительная примесь холоднотемпературного корунда, содержание которого достигает 15—20%. Он приурочен к черным бобовинам. Установлен также бёмит. Остальными минералами являются: каолинит, кварц, кальцит, гематит, гетит, магнетит, ильменит.

Бокситопроявления, известные в Горном Крыму и являющиеся нижними частями глубоко эродированных залежей, представлены бокситовыми глинами, в состав которых входят диаспор, бёмит, каолинит, гематит.

СРЕДНЕАЗИАТСКАЯ БОКСИТОНОСНАЯ ОБЛАСТЬ

На территории Среднеазиатских республик выделяются несколько эпох бокситообразования: 1) среднекарбовая, 2) нижнетриасовая, 3) верхнетриасовая, 4) нижнеюрская, 5) нижнемеловая.

Бокситы в основном моногидратного типа. К главным бокситообразующим минералам свободной гидроокиси алюминия в некоторых месторождениях присоединяется корунд. Бокситы почти всех месторождений и рудопроявлений формировались здесь в два этапа. Наблюдаемый состав в основном обязан вторичным процессам — диагенезу, глубинному эпигенезу и динамотермальному метаморфизму. С первыми двумя процессами связано замещение первичных бёмита, диаспора, корунда каолинитом, хлоритом, цеолитами. Нередко первичные минералы, например диаспор, наблюдаются только как реликтовые в хлорит-каолинитовом веществе. Бокситы, оказавшись в зонах интенсивной тектонической и интрузивно-вулканической деятельности, подвергались термально-динамическому воздействию, в результате которого произошла их корундизация при обезвоживании бёмита и диаспора, а также образование маргарита, пирофиллита, хлоритоида за счет глинистых минералов и вторичного магнетита.

В Средней Азии известно значительное число небольших проявлений наждака, которые иногда считают метаморфизованными бокситами.

Вторичные процессы приводят к ресилификации бокситов, в результате чего месторождения полностью теряют промышленное значение (Кайракское, Актар, Джелаир). К ресилификации бокситов приводят два процесса — хлоритизация и каолинизация.

Хлориты представлены в основном шамозитом. В Кайракском месторождении установлены две разновидности этого минерала: моноклинный и ромбический. Хлориты, являясь

типичными вторичными минералами, сами подвергаются изменениям, в основном гидратации, которая приводит к образованию гидрохлорита. Меньшее значение имеет вторичная карбонатизация, которая проявляется в сидеритизации и кальцитизации. В Кайрацком месторождении карбонатизация, видимо, является одним из позднейших этапов вторичной минерализации. К поздним этапам вторичных изменений надо относить также значительную миграцию Al_2O_3 в залежах, в результате которой образовались многочисленные жилки диаспора, секущие как первичное, так и вторичное бокситовое вещество.

На поверхностных выходах бокситы и бокситовые породы подвергаются выветриванию, которое приводит к относительной ресилификации за счет образования каолинита, к окислению пирита и выщелачиванию карбонатов.

В результате всех процессов минералообразования в составе среднеазиатских бокситов развивается относительно много минералов. Так, в бокситах месторождений Актау установлены: диаспор, корунд, бёмит (редко), маргарит, хлоритоид, серицит, гидромусковит, биотит, каолинит, хлорит, накрит, монтмориллонит, гематит, гегит, рутил, анатаз (редко), брукит, лейкоксен, сфен, пирит, магнетит, кальцит, кварц, опал, апатит, турмалин, полевые шпаты, циркон.

Глава V

УСЛОВИЯ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В БОКСИТАХ

ПЕРВИЧНОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

Важнейшим в проблеме генезиса бокситов является процесс минералообразования. В его решении одинаковое значение имеют как экспериментальные исследования в системах $Al_2O_3-H_2O$ и $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, осуществляемые при нормальных температуре и давлении, так и изучение геохимии и минералогии бокситов.

Закономерности минералообразования в бокситах по отношению к минералам свободного глинозема определяют с помощью диаграммы равновесия (рис. 37) в системе $Al_2O_3-H_2O$ Эрвина и Осборна. Считается, что эта диаграмма объясняет минералообразование как в гидротермальном, так и в осадочном процессах.

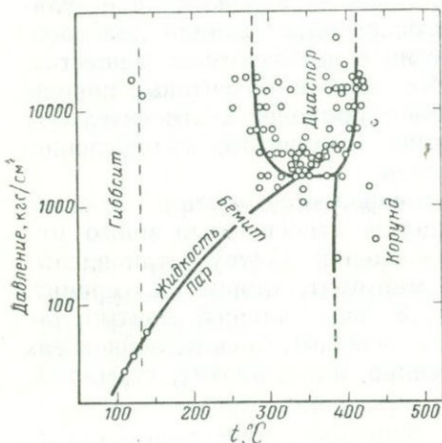
Сравнивая условия образования жильного диаспора из месторождения Честер, типично гидротермального, с условиями образования диаспора бокситов и ограничивая при этом область стабильной кристаллизации диаспора минимальным давлением в 130 атм и температурой около $275^\circ C$, Эрвин и Осборн предполагают, что образование диаспора в условиях более низких давлений и температур является маловероятным, даже

при перекристаллизации бёмита. Возникновение диаспора в таких условиях возможно при наличии ионов Fe^{3+} , Mg^{3+} и некоторых др. [128].

Сопоставив результаты изучения системы $Al_2O_3-H_2O$ с геологической обстановкой, в которой находятся бокситы, авторы указывают, что требования диаграммы равновесия $Al_2O_3-H_2O$ к условиям возникновения диаспора близки к геологической обстановке, в которой находятся, например, бокситы (диаспоровые глины) шт. Пенсильвания, США, где имеется требуемое минимальное давление (140 кг/см^2), соответствующее глубине погружения (около 0,5 км), повышенная температура (275°), которая обеспечивается теплом, выделяемым секущими дайками, или нормальным повышением геотермического градиента.

Рассмотрение отношения фаз в системе $Al_2O_3-H_2O$ при высоких температурах и давлениях, проведенное Г. Кеннеди [160] (рис. 38, а, б), показывает, что

Рис. 37. Диаграмма равновесия в системе $Al_2O_3-H_2O$ Эрвина и Осборна



диаспор в бокситах и глинах может образовываться при атмосферном давлении и нормальной температуре, а из рассмотренного отношения полиморфных форм бёмит-диаспор делается вывод о метастабильном характере бёмита. Представления Кеннеди больше согласуются с геологическими фактами, наблюдаемыми в бокситах, чем взгляды Эрвина и Осборна. Однако исследования Г. Эрвина, Е. Осборна, так же как Г. Кеннеди,

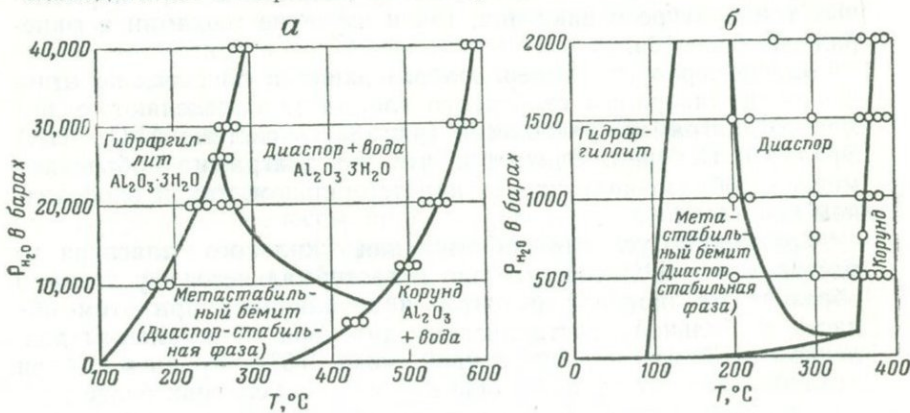
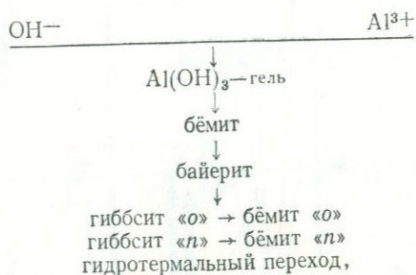


Рис. 38. Диаграммы равновесия в системе $Al_2O_3-H_2O$ Кеннеди (а, б)

не моделируют процессов минералообразования в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$, происходящих в бокситах. В последних эти процессы происходили в среде, насыщенной водой, при нормальных давлениях и температуре. Важным условием синтеза главных бокситообразующих минералов является исходный материал, с которым производится эксперимент. Кроме того, эти исследователи изучали истинные растворы, тогда как минералообразование в бокситах происходит в основном из коллоидных сред. Так, по Е. Геррману и С. Маричу [147], оно осуществляется по следующей схеме:



где «о» — спонтанное старение, «л» — более жесткие условия старения, когда возникает труднее растворимый гиббсит.

При этом в бокситах одних месторождений бёмит выщелачивается легче, чем гиббсит из бокситов других. Существует закономерное соотношение между окисью алюминия и H_2O , а также Fe_2O_3 и H_2O : бёмит ассоциирует с гематитом, гиббсит с гетитом. В бокситах бёмит-гиббситового состава содержание гематита зависит от содержания бёмита.

Геррман и Марич считают югославские бокситы остаточными продуктами выветривания известняков. Гиббсит рассматривается ими как конечная стадия старения геля Al(OH)_3 , а бёмит — как продукт его гидротермального превращения. Различное поведение гиббсита и бёмита в технологическом процессе при выщелачивании объясняется разными способами их образования.

Схему основных химических процессов в формировании бокситов за счет гипергенного разложения известняков и доломитов предложили Х. Ивекович и другие [156], придерживающиеся коллоидно-осадочной теории образования бокситов (рис. 39). Вероятно, по такой же схеме протекают процессы минералообразования и в случаях, когда бокситообразующие элементы выносятся из других пород.

Схема образования минералов свободного глинозема А. Ф. Фредериксона (рис. 40) построена также на данных экспериментальных работ [131].

Вопросы минералообразования с позиций осадочной теории получили в литературе, особенно советской, широкое освещение.

Историю глиноземных минералов в бокситовых породах

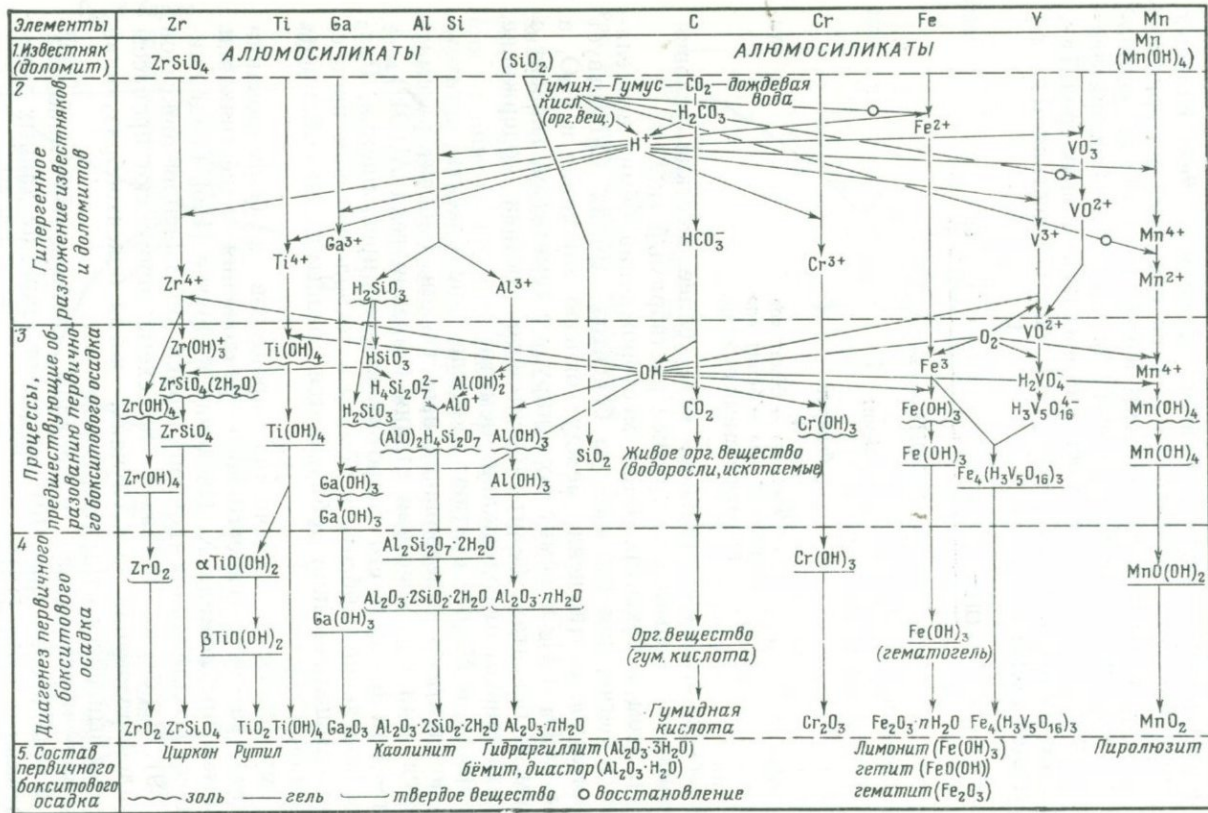


Рис. 39. Схема предполагаемых основных химических процессов образования бокситов

зательством чего считается большая пористость бёмитовых бокситов по сравнению с гиббситовыми. Все современные латериты, по мнению С. Г. Вишнякова, а также третичные латериты и бокситы состоят из гиббсита. Бёмитовые бокситы появляются только среди древних пород, например с нижнего карбона (в тихвинских месторождениях). Метаморфизм значительно ускоряет этот процесс, поэтому бокситы месторождений Прованса (Франция), несмотря на свой меловой возраст, имеют гиббсит-бёмитовый и бёмитовый состав. Диаспор возникает в процессе метаморфизма бокситов. Исходным материалом для него может быть как бёмит, так и гиббсит (диаспоровый состав имеют месторождения Восточных Пиренеев и области Бихар; СССР), одновозрастные с месторождениями Прованса, но подвергшиеся более значительному метаморфизму.

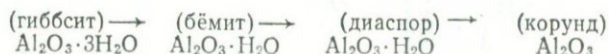
С. Г. Вишняков дает следующую схему последовательных превращений глиноземных минералов:

I стадия раннего диагенеза — старение коллоидов



II стадия позднего диагенеза —
дегидратация кристаллического
вещества

III стадия метаморфизма



Представление С. Г. Вишнякова на ход минералообразования в бокситах согласуется со взглядами исследователей В. И. Лучицкого, Ю. Г. Горецкого и других. Последовательность минералообразования, по Г. И. Бушинскому [18], гиббсит → бёмит → диаспор не отличается от схемы С. Г. Вишнякова.

Содержание алюминия в исходных породах, по нашему мнению, решающего значения для качества бокситов не имеет. Богатые окисью алюминия нефелиновые породы районов Посусди-Кальдас (Бразилия), островов Лос (Гвинея), Арканзаса (США) дают такие же по качеству бокситы, как и бедные глиноземом траппы или амфиболитовые породы, Индии, Сибири, Южной Украины и других областей. Материнские породы, благоприятствующие накоплению алюминия, определяются характером минеральных форм, в которые связан этот элемент. Не все глиноземистые минералы в одинаковой степени «отдают» при выветривании содержащуюся в них окись алюминия. Нефелин и кальциевые полевые шпаты разлагаются легче, чем натриевые и калиевые. Так же легко выветриваются амфиболы. Этим обуславливается то, что наиболее благоприятными материнскими породами для бокситов в основном являются нефелиновые сиениты, породы базальтового ряда, порфириты. Кислые поро-



Рис. 41. Схема минералобразования в бокситах

должна обеспечить возможность растворения SiO_2 и коагуляции Al_2O_3 . Известно, что в щелочной среде SiO_2 растворяется больше, чем в кислой, причем в пределах значений pH от 0 до 9 растворимость меняется мало, а резко возрастает лишь при $\text{pH} > 9$.

Образование минералов свободной окиси алюминия идет по следующей схеме, представленной на рис. 41.

Основным фактором минералообразования в бокситах мы считаем естественное старение гелей и кристаллизацию минералов-метастабилитов, таких, как бёмит. Диаспор и гиббсит являются конечной стадией развития первичного гелевого вещества, стремящегося образовать стабильные формы. Возможно также образование месторождений диаспора (Косой Брод на Урале, Честер, США) и корунда, в процессе контактного метаморфизма. Месторождения корунда Салаира и о. Наксос — возможно, возникли в гидротермальных условиях. По своей химической и оптической характеристике минералы, образовавшиеся при раскристаллизации гелей или в гидротермальных условиях, а также в процессе контактового метаморфизма, значительно различаются.

Химический состав минералов свободного глинозема, образовавшихся за счет гелей, характеризуется значительным содержанием примесей — окислов тех элементов, которые входили в состав простых и комплексных гелей. Содержание всех примесей может достигать 25%. Главные из них: SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Ga_2O_3 и др. Соответственно количеству примесей

Т а б л и ц а 38

Месторождения	Содержание, %	
	Гиббсит	Бёмит
Тихвинское	18,0 ⁷	31,0
Североонежское	25,0	30,0
Высокопольские	55,0	15,0
Французские	5,0	60,0
Венгерские	24,0	34,0
Югославские	6,0	65,0
Мария-Елизабет (Африка)	75,0	20,0
Кейп Йорк (Австралия)	42,0	20,0

изменяются оптические свойства минералов свободного глинозема, главным образом показателем преломления. Одновременно изменяется также их удельный вес и растворимость. Это особенно характерно для бёмита и холоднотемпературного корунда как минералов мутабилитов. В процессе перекристаллизации — полиморфного превращения бёмита в диаспор происходит очище-

ние основного глиноземного вещества от посторонних примесей. В конечной стадии этого процесса состав диаспора почти соответствует теоретическому. Однако даже полностью кристаллизованный диаспор, образовавшийся этим путем, всегда содержит больше примесей, чем диаспор гидротермального происхождения.

Наличие в бокситах диаспора с различными оптическими свойствами, химическим составом и удельным весом отражает этапы в ходе самоочищения глиноземного вещества.

На формирование бокситов, а также на состав минералов в них большое влияние оказывают процессы диагенеза.

Минералы свободной гидроокиси алюминия образуют две парагенетические группы: бёмит — гиббсит и бёмит — диаспор.

На сосуществование всех трех минералов, сингенетически образованных, указывал Аллен [109], а также показано нами [9].

Наиболее широко распространена ассоциация бёмит-гиббсит. Она наблюдается в месторождениях очень большого возрастного диапазона — от карбоновых (Тихвинское, Северо-Онежское, Южно-Тиманское) до олигоценых (Гайана, Ямайка).

Количественное соотношение этих минералов в бокситах сильно колеблется не только в различных месторождениях одного бокситового бассейна или области (табл. 38), но и в пределах одного месторождения (табл. 39).

По Д. Бардошши [110], зависимость между содержаниями гиббсита и бёмита в венгерских бокситах определяется гипсометрическим положением как месторождения в целом, так и его

Месторождение	Содержание, %	
	Гиббсит	Бёмит
Высокопольские:		
Токовое	2,5—12,6	43,5—61,0
1-ое Промежуточное	3,0—28,5	50,0—80,0
2-ое »	0—4,0	43,0—78,0
3-ое »	0—8,0	46,5—50,0
Малая Шестерня	0—28,5	30,0—80,0
Венгерские:		
Халимба	0—7	10—70
Шюмер	3—11	3—57
Сёц	10—70	0—40
Гант	1—40	10—75
Искасендьердь	8—75	5—45

минеральных зон. В Халимбинском бассейне, в его более высокой части, залежи сложены бокситами гиббситового состава. В середине бассейна, на более низкой абсолютной отметке, имеется большая пластообразная залежь чисто бёмитовых бокситов. В месторождении Сёц бокситы верхней части залежи содержат больше гиббсита, количество бёмита постепенно повышается в средней и нижней частях залежи. Границей перехода одного минералогического типа бокситов в другой является современный уровень карстовых вод. Месторождений бокситов чисто гиббситового состава до сих пор неизвестно, но бокситами чисто бёмитового состава сложены некоторые залежи месторождений Нирада и Халимба и Баконьбел.

Довольно распространенные в Венгрии переотложенные бокситы имеют главным образом бёмитовый состав с подчиненным количеством гиббсита.

В Иксинском месторождении Североонежского бокситового района М. М. Ермолаев устанавливает зональность распространения гиббсита и бёмита. Ближе к борту бокситы имеют гиббситовый состав, на расстоянии около 2 км появляется все больше и больше бёмита. В Лужемском месторождении бокситы гиббситового состава лежат в верхних частях залежи. Аналогичная обстановка характерна для южноукраинских месторождений.

Почти монобёмитовый состав имеют бокситы некоторых месторождений, залегающие среди известняков. В бокситах, приуроченных к глинистым отложениям, продуктам коры выветривания, содержание бёмита обычно незначительное или он совсем отсутствует; бокситы имеют в основном гиббситовый состав.

Ж. Лаппаран (170) еще в 1936 г. высказал мнение, что гиббсит образуется выше уровня грунтовых вод, а бёмит на их уровне. Бёмитовые бокситы приурочены к верхней части залежи

и обычно перекрываются угленосными породами. Поэтому Лаппаран связывает возникновение кристаллического бёмита с циркуляцией гуминовых растворов только на уровне грунтовых вод. Образование же диаспора всегда происходит ниже уровня грунтовых вод при небольшом повышении температуры, которое возникает в зоне образования диаспора вследствие различных причин: опускания данного участка земной коры, поднятия термальных вод или интрузивных масс, что всегда сопровождается прогреванием близлежащих участков земной коры, включающих бокситы.

В. Аллен [109] в 1952 г. указал на важное значение условий дренажа.

По Д. Бардоши [110], границей сред образования гиббситовых и бёмитовых бокситов является уровень карстовых вод.

По В. Келлеру [159], бёмитовые бокситы в отличие от диаспоровых, являющихся высокопористыми и имеющих оолитовую структуру, более компактны и содержат редкие оолиты. В. Келлер считает, что физико-химические условия, необходимые для образования диаспора и бёмита, не могут быть резко различными и видит причину их образования в небольших изменениях рН, в содержании и составе катионов в растворах, в концентрации химических растворов или суспензий в бассейнах отложения и в температуре.

Р. Больтер и Ю. Вейтц [114] также считают совершенно невозможным привлекать температуру, давление и эпигенетические процессы к объяснению условий образования диаспора в пенсильванских огнеупорных глинах (бокситях), измененных по сравнению с нормальными. А. Фредериксон [131] сомневается в существовании зависимости образования диаспора и бёмита от высоких давлений и температуры. Диаграмма равновесия не дает объяснения с точки зрения условий среды.

В Гайане бокситы бёмитого состава обычно характерны для наиболее древних месторождений, а гиббситового состава — для самых молодых, находящихся на уровне современной поверхности, покрываемой в определенные периоды паводковыми водами.

Многие исследователи считают, что моногидратный состав характеризует только бокситы палеозойского возраста, а трехгидратная форма — мезо-кайнозойские. Ю. К. Горецкий [44] связывал моногидратность состава бокситов с их геосинклинальным происхождением, а трехгидратность с платформенными условиями образования.

По Ф. Тучану [193], бокситы подвергшиеся давлению вышележащих отложений, имеют бёмитовый и диаспоровый состав; бокситы, не перекрытые позднейшими породами после своего образования, — гиббситовый состав. В качестве примера приводятся месторождения Югославии, где бокситы триасового возраста, подвергшиеся громадному давлению вышележащих толщ,

имеют моногидратный состав, а бокситы, покрытые более молодыми осадками и не испытавшие давления, богаче гиббситом.

Для парагенезиса бёмита и диаспора характерны следующие особенности:

а) в пределах одного месторождения диаспоровые и преимущественно диаспоровые разновидности менее кремнисты;

б) вещество диаспоровых бокситов более раскристаллизовано;

в) диаспоровые бокситы обычно более пористы.

Количественные соотношения в % бёмита и диаспора в бокситах североуральских месторождений изменяются в различных разновидностях (табл. 40). Содержание этих минералов было подсчитано И. Л. Скрипко (ВАМИ) рентгенометрическим методом.

Т а б л и ц а 40

Разновидность	Al_2O_3	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	Диаспор Д	Бёмит Б	$\frac{Д}{Б}$
Маркая	54,7	15,7	100	—	100
Немаркая	53,3	10,5	95	5	19,0
Обесцвеченная	50,9	8,3	95	5	19,0
Порфиرويدная	51,2	6,0	90	10	9,0
Пестроцветная	48,4	6,5	90	10	9,0
Яшмовидная	53,4	9,1	55	45	1,2

Соотношение количества бёмита и диаспора в североуральских бокситах определяется степенью воздействия на них диагенетических процессов. Раскристаллизация первичного бокситового вещества происходила в щелочной среде в условиях длительного воздействия известково-карбонатных карстовых вод. Наибольшая интенсивность фильтрации вод в карстовых воронках обусловила приуроченность к ним более качественных красных марких руд, а к горизонтальным участкам — их яшмовидной разновидности. Красные марки бокситы имеют более высокую пористость и монодиаспоровый состав, а яшмовидные бокситы обладают плотным афанитовым сложением.

Большое генетическое и практическое значение в бокситах имеют: каолинит, диккит, накрит, галлуазит, пирофиллит, серицит, гидрослюды и др.

О происхождении каолинита высказано много предположений:

а) каолинит возникает как первичный минерал при разложении полевых шпатов, фельдшпатоидов и гидрослюды;

б) каолинит представляет конечную стадию кристаллизации в ряду: аллофан → галлуазит → каолинит;

в) каолинит образуется за счет окиси алюминия из гиббсита

и окиси кремния, приносимой в боксит извне, или при ее миграции внутри залежи; часть окиси кремния, идущей на образование каолинита, извлекается из кварца на месте;

г) каолинит является терригенным минералом.

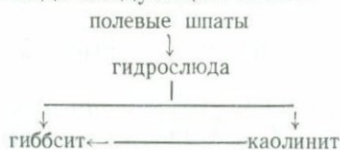
Принципиально возможно существование всех четырех типов каолинита, причем, во многих случаях одновременно. Указанные генетические разности одинаково характерны для всех бокситов, кроме терригенного каолинита, который отсутствует в остаточных бокситах. Первичной формой SiO_2 в бокситовом веществе являлся в основном комплексный алюмокремниевый гель. Возможно, некоторое количество SiO_2 присутствует в свободной форме. Кремний после своего высвобождения из решеток алюмосиликатов мигрирует в виде простых, комплексных и органоминеральных коллоидов и частично вступает в реакции с алюминием. Количественная сторона этих реакций обуславливает качество бокситов как алюминиевого сырья. Присутствие в первичном бокситовом веществе SiO_2 определяет не только качество боксита по величине отношения между окисью алюминия и окисью кремния, но и количество образующихся водных алюмосиликатов.

Основным процессом минералообразования в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ является старение и раскристаллизация комплексного геля. При высоком содержании SiO_2 в боксите старение алюмогелей протекает медленнее, а также затрудняется их кристаллизация и упорядочение структур. Это объясняет парагенезис каолинита с бёмитом и обычно низкое качество каолинит-бёмитовых бокситов (онежские, тихвинские месторождения).

В некоторых условиях при высоком содержании SiO_2 в боксите может образоваться кварц (Североонежское месторождение), халцедон и опал (североуральские месторождения). Очень редко образуется эпигенетический кварц, который наблюдается в пустотах и трещинах бокситов североуральских месторождений.

Широко развитые в бокситах диагенетические и эпигенетические преобразования приводят к изменениям первичных алюмосиликатов, а также к возникновению этих же минеральных форм 2-й генерации.

Изменения первичных и терригенных алюмосиликатов можно представить в виде следующей схемы:



Образование алюмосиликатов 2-й генерации происходит при ресилификации бокситов. Этот процесс определяется изменением количественного отношения окисей алюминия и кремния в

боксите. Такое изменение может происходить за счет увеличения в боксите валового содержания SiO_2 или уменьшения содержания Al_2O_3 при сохранении количества кремнезема. В первом случае происходит привнос SiO_2 грунтовыми водами. SiO_2 , вступая в реакцию с метастабильными формами минералов свободного глинозема и обычно имеющимся в бокситах нераскристаллизовавшимся первичным аморфным веществом, образует каолинит и галлуазит. Во втором случае грунтовые воды, содержащие некоторые органические кислоты, производят вынос Al_2O_3 и способствуют перегруппировке элементов, что приводит к образованию тех же алюмосиликатов — каолинита и галлуазита.

Существуют два морфологических типа распределения в бокситах алюмосиликатов 2-й генерации: в виде редкой и равномерной вкрапленности, характерной для сильно пористых пород, и жильной, присущей трещиноватым породам. Глинистые минералы являются чувствительными индикаторами температуры, давления, а также pH среды. По Шварцу, взаимная коагуляция Al_2O_3 и SiO_2 происходит в небольшом интервале значения pH — от 4,5 до 5,2, оптимально 4,8—5,0. В сильно кислых или щелочных растворах коагуляции вообще не происходит. Каолинообразованию особенно благоприятствует уголекислота, угольная и серная кислоты в водных растворах. Это объясняет широкое развитие процессов образования вторичного каолинита в бокситах многих месторождений.

Бокситы, как правило, ассоциируют с каолинитовыми глинами. Эта связь определяется в одних случаях совместным накоплением, в других — взаимопревращениями алюмосиликатов и минералов свободной окиси алюминия.

В бокситоносных толщах глины занимают различное положение (подстилают, покрывают и переслаиваются с бокситами). Обе породы в бокситоносных толщах обычно связаны промежуточными разновидностями, состав которых определяется различным соотношением глинистых и аллитных минералов. В СССР геологи, кроме основных разновидностей — каменистой, рыхлой, выделяют несколько типов промежуточных пород: глинистые бокситы, бокситовые глины, глиноподобные бокситы.

Литологические разновидности бокситов не образуют сколько-нибудь четко обособленных пластов, прослоев или линз. Они связаны постепенными, весьма незакономерными переходами, часто на весьма коротких расстояниях как по вертикали, так и по площади. Геометризированное выделение литологических разновидностей так же ненадежно, как и данные статистического подсчета. Особенно условно выделение каменистых и рыхлых бокситов, так как они залегают совместно и часто первые среди вторых в виде глыб или блоков, размеры и густота расположения которых определяют вероятность подсечения их шурфом или скважиной.

Глины, ассоциирующие с бокситами, имеют в основном одинаковое с ними происхождение. В осадочных бокситоносных толщах находятся главным образом глины, являющиеся нормальными механическими, химическими и смешанными осадками.

Происхождение глин в месторождениях бокситов латеритного типа является предметом дискуссии. Одни исследователи считают их промежуточными образованиями в процессе превращения алюмосиликатных пород в боксит, другие — возникшими при ресилификации бокситов. Трудно определить и генетический тип глины. Приведем некоторые примеры.

А. Данс [126] считает глины, связанные с глиноземистым латеритом в Конго, вторичными и приписывает образование глин органохимическим процессам.

По Ю. Керсену (161), в крупнейших месторождениях Гайаны — Итуки и Монтгомери — между бокситами и материнскими для них гранитами залегают глины, образовавшиеся при выветривании гранитов. Об остаточном происхождении подобных глин, залегающих в основании бокситов месторождений гор Нассау, Суринам, свидетельствуют оставшиеся неразрушенными кварцевые жилы, которые переходят из гранитов в глины. Такие же сохранившиеся в остаточных глинах кварцевые жилы известны в месторождениях бокситов Гвинеи. Однако представления Керсена об остаточном происхождении бокситов месторождения Монтгомери не согласуются с наличием в них лигнитов.

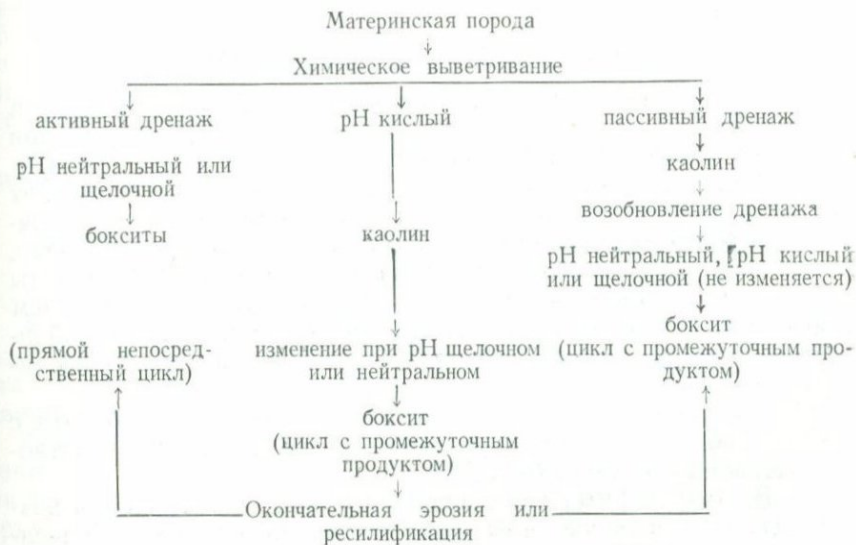
Бриндли и Суттон [116] указывают, что в том же месторождении Монтгомери в каолинитовой глине, подстилающей бокситы, находятся корневидные прожилки гидраргиллита, уходящие вглубь на несколько метров.

Ю. Керсен [161] описывает жилообразные тела бокситов мощностью 2,5—3,0 м, секущие бокситовые глины. Он считает, что бокситизация в Суринаме и Демерера продолжалась после перекрытия бокситоносных толщ песками и глинами. Мощность бокситов увеличивалась не только за счет подстилающих каолинов, но также за счет покрывающих глинистых фаший нижней части формации «Белых песков».

Во Французской Гвиане между породами фундамента, представленными хлоритовыми сланцами, серпентинитами, амфиболитами, диоритами, габбро и бокситами (глиноземистыми латеритами), находятся остаточные глины мощностью в несколько десятков метров.

В районе Посус-ди-Кальдас, Бразилия, по Б. Уэбберу [200], бокситизация щелочных пород, ортогнейсов, а также их аллювия происходит непосредственно или с образованием промежуточных продуктов. В первом случае коренные породы превращаются в бокситы, во втором сначала образуются глины, которые, десилифицируясь, превращаются в бокситы.

Бокситообразование происходит по следующей схеме:



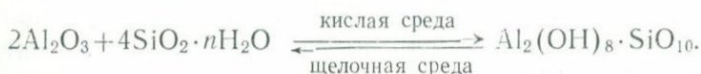
В месторождениях на островах Лос (Касса, Тамара) между нефелиновыми сиенитами и бокситами находятся светлые каолиновые глины. Рудные тела имеют глыбовое строение — глыбы боксита окружены со всех сторон глиной.

В месторождениях Суринама и Демерера между глинами и бокситом имеется переходная зона, в которой электронномикроскопическими исследованиями устанавливается превращение каолинита в гиббсит. Количество последнего возрастает снизу вверх. Зерна кластического кварца имеют все возрастающую корродированность.

Обратимость процесса минералообразования в системе каолинит — гиббсит является дискуссионной.

По И. И. Гинзбургу [33], между SiO_2 и Al_2O_3 , как и между SiO_2 и Fe_2O_3 , существует подвижное равновесие: «кремнезем растворяет полуторные окислы и заменяет их, а последние, обратно, могут разъесть кварц и замещать его; точно так же образующиеся глины могут разъесть кварц, который, в свою очередь, способен замещать эти глины». Гумберт также считает, что гиббсит не является стабильным минералом, а в присутствии кремнезема изменяется в каолинит.

По В. В. Лаврову [64], условия среды были причиной, которая обуславливает возможность обратимости рассматриваемого процесса:



Х. Ивекевич [156] допускает возможность силификации бокситов по реакции



где золь $(\text{AlO})_2\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_7$ превращается в гель и отлагается в виде прокаолинита (рентгеноаморфное вещество), который при диагенезе превращается в каолинит.

По Гаррелсу [30], реакция боксит + кремнезем = каолинит является в геологических условиях явно обратимой. При типичном для болот содержании кремнезема в воде она идет вправо, а при несколько меньшем его количестве — влево. Моногидраты глинозема — диапор и бёмит — каолинизируются легче, чем тригидрат — гиббсит, что следует из их относительной устойчивости в воде, но все эти минералы, очевидно, могут присоединять кремнезем.

Образование каолинита в результате реакции гиббсита с кремнеземом происходит в условиях, когда при 25°C в растворе содержится около 0,001% SiO_2 .

Ф. В. Чухров [101] указывает, что нет доказательств возникновения минералов свободного глинозема в результате десилификации глинистых минералов.

Породы, по химическому и минеральному составам промежуточные между бокситами и глинами, образуются разными путями. Наиболее обычным является химическое выветривание по типу «латеритного профиля», когда происходит обескремнивание, закономерно увеличивающееся снизу вверх, и в некоторых случаях сверху вниз.

М. Лагаш, Ж. Виар и Ж. Сабатье [167], обрабатывая альбит водой в присутствии CO_2 , в твердом продукте разложения рентгеноструктурным методом установили каолинит и бёмит. Продолжая эти исследования, Лагаш [166] получил при pH-4,6 бёмит с примесью каолинита; при pH-5,2 — каолинит с примесью, а при pH-5,35 — только каолинит.

Аналогичные результаты получены О. О. Шельманом. Добавляя Na_2CO_3 к кристаллизующемуся гелю гидроокиси алюминия в среде с pH=7, получали бёмит, в отсутствие Na_2CO_3 образовывался гиббсит.

Л. Гарднер [133], строя диаграммы растворимости, показал, что теоретически возможно образование гиббсита за счет каолинита: pH просачивающихся через бокситоматеринскую породу вод должен быть больше 4,2, а начальная концентрация растворенного SiO_2 не должна превышать 10^{-6} моль/л. При образовании гиббсита через промежуточную стадию аморфной гидроокиси алюминия pH должен быть больше 5,6. Ж. Педро и И. Любин [188], подвергая Al-Si гель длительной обработке водой, наблюдали его сильную десилификацию. В чистой воде образовывался бёмит, в воде, насыщенной CO_2 , — гиббсит, что несколько расходится с геологическими фактами и опытами Ла-

гаш и других исследователей. Ж. Педро [186], обрабатывая базальт чистой водой [рН-7] и водой с CO_2 [рН-4] при $t = 20-65^\circ$, наблюдал образование бёмита и гиббсита. Присутствие в воде CO_2 благоприятствует выщелачиванию Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Ca, Mg, Sr, Ba и накоплению катионов группы Al (Al, Cd, Cr, Zr, V, Ti), P_2O_5 .

Экспериментальные исследования Ж. Педро [82, 187] довольно близко моделируют природные процессы.

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ВТОРИЧНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ БОКСИТОВ

В большинстве месторождений первичный состав бокситов подвергался не только фазовым превращениям в процессе кристаллизации, но и интенсивным диагенетическим и гипергенным изменениям.

Основные бокситообразующие элементы — Al, Fe, Si, Ti, а также малые примеси Zr, V, Cr, P, Sc, Ga являются реликтовыми — унаследованными от бокситоматеринских пород, другие принесены грунтовыми и поверхностными водами или являются продуктами разложения растительных остатков — С (в форме CO_2), S, Ca, Mg.

В результате реакций привнесенных элементов с первичным веществом бокситов в процессах диагенеза, эпигенеза и гипергенеза могут образоваться минералы, регрессивные по отношению к бокситообразующему процессу. Эти реакции происходят как через жидкую фазу, т. е. с предварительным растворением минералов, образовавшихся при латеритизации бокситоматеринских пород, так и при метасоматических замещениях этих минералов в твердом состоянии.

Наибольшее значение имеет процесс диагенеза, в результате которого происходят значительные изменения первичного состава бокситов. Существенное влияние на последний оказывают эпигенетические изменения. Поверхностное атмосферное выветривание бокситов исследовано значительно хуже, а его масштабы и значение при оценке месторождений и качества бокситов изучены недостаточно. Вторичные процессы оказывают на первичный состав бокситов двойное влияние. Они могут улучшать качество бокситов как глиноземных руд, обуславливая их обескремнивание, но могут также и ухудшать, вызывая их карбонизацию, сульфидизацию — сульфатизацию и каолинизацию. Это направление процессов обычно называют дебокситизацией. Установлено, что оба вида вторичных процессов часто происходят одновременно. Например, обескремнивание, т. е. улучшение качества бокситов, идет параллельно с их карбонизацией, т. е. с ее ухудшением. Примером результатов такого двойного влияния вторичных процессов являются бокситы североуральских месторождений.

Существуют следующие процессы вторичных изменений в бокситах:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1. Десилификация | 5. Сульфатизация |
| 2. Ресилификация | 6. Ферритизация |
| 3. Карбонатизация | 7. Деферритизация |
| 4. Сульфидизация | 8. Хлоритизация |

1. **Десилификация**—вынос из бокситов SiO_2 с одновременным относительным увеличением содержания Al_2O_3 .

Десилификация и происходящая одновременно аллитизация являются незаконченными процессами бокситообразования. Оба этих типа вторичных процессов могут быть выделены только в месторождениях, в которых бокситообразующий процесс был прерван трансгрессией моря, излияниями покровных лав или изменениями тектонической обстановки. Прямые доказательства проявления вторичных процессов десилификации и одновременной аллитизации отсутствуют. Их развитие предполагается по косвенным признакам. Последними можно считать необычно высокую пористость бокситов, закономерную обратную связь пористости с содержанием SiO_2 , высокий водооборот в залежах, способствующий обескремниванию.

Все перечисленные условия имеются в североуральских месторождениях, что позволяет нам связывать высокое качество бокситов этих месторождений с наложением на их первичный состав (до нарушения залегания) вторичных процессов обескремнивания, которые, возможно, продолжаются и в настоящее время, о чем свидетельствует присутствие SiO_2 в рудничных водах.

Проявлением аллитизации с относительным увеличением отношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ является также развитие в бокситах жильной фракции гиббсита и диаспора.

Мощность вторичных выделений минералов свободной Al_2O_3 обычно очень невелика. Максимальная мощность диаспоровых жилков, наблюдавшихся в Салаирском и Айском месторождениях, около 1 см, а максимальный диаметр гиббситовых конкреций в Татарском и амангельдинских месторождениях около 10 см. Обычно же эти величины не превышают долей миллиметра. Пространственные масштабы вторичной аллитизации очень ограничены и практически влияния на промышленное качество бокситов не оказывают.

Аллитизацию иногда представляют как процесс, обратный ресилификации. В такой трактовке она приобретает важное практическое значение. Нам кажется, что такое понимание процесса аллитизации совершенно неправильно.

Состав минералов позднейших генераций, имеющих эпигенетическое происхождение, всегда более близок к теоретическому, что определяется различной природой их образования. Первич-

ные минералы гидратов окиси алюминия являются в основном продуктами раскристаллизации гелевых систем, тогда как их позднейшие генерации образовывались при выпадении из истинных растворов.

Процесс вторичного обогащения бокситовых месторождений иногда считается основным фактором в образовании высококачественных руд. Некоторые исследователи видят источник обогащения, а также вызывающие его причины вне бокситовой залежи. При этом бокситы обогащаются в результате инфильтрации глиноземсодержащих растворов из вмещающих алюмосиликатных пород и, кроме того, сами являются источником обогащения окисью алюминия подстилающих отложений. По мнению Б. М. Михайлова [75], подбокситовые отложения коры выветривания альб-сеноманского возраста в Тургайском прогибе обогащаются Al_2O_3 за счет миграции из бокситов. А. П. Никитина [79] допускает инфильтрацию Al_2O_3 в верхние горизонты коры выветривания магнетит-хлоритовых сланцев Яковлевского месторождения КМА. Фус [129] указывает, что диаспор второй генерации, выполняющий трещины в пенсильванских бокситах, высадился из растворов, проникших в залежи из глин кровли. Возможность привноса гидратов глинозема из вмещающих, главным образом покрывающих, пород доказывается их глинистым или полевошпатовым составом, как, например, в бокситоносных районах Гайаны, Индии, Алабамы, Джорджии, Арканзаса и многих других. Наличие же растворимого Al_2O_3 , способного легко мигрировать, установлено во многих почвах, остаточных глинах и в грунтовых водах.

Несомненно, вторичное происхождение имеет и обогащение каолинов гиббситом, которое в настоящее время установлено во многих месторождениях. Характер гиббситизации каолинов ничем не отличается от процессов вторичного обогащения бокситов: это такие же жилки, инкрустация стенок пор и каверн. Обогащенные зоны имеют совершенно неправильные формы, видимо, зависящие от направлений циркуляции грунтовых вод, корневых ходов и т. п.

2. Ресилификация. Этот процесс называют также дебокситизацией. Сущность процесса заключается в повышении валового содержания SiO_2 , в уменьшении отношения Al_2O_3/SiO_2 , которое в основном определяет качество бокситов. Окись кремния может привноситься извне или мигрировать из одной части залежи в другую. В первом случае влияние ресилификации на минеральный состав бокситов имеет локальный характер, во втором может достигать значительного распространения и интенсивности. Из крупных месторождений бокситов, изменивших свое промышленное качество вследствие наложения этого процесса, можно указать Кайракское в Средней Азии. Как и другим вторичным процессам, ресилификации чаще всего подвергаются бокситы в зонах нарушений, в области контактов кровли и поч-

Таблица 41

Участок	Положение по отношению к уровню грунтовых вод	Содержание, %			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
Северный	Выше	5,4	55,5	22,0	1,3
	Ниже	2,6	56,9	23,3	1,1
Центральный	Выше	7,5	53,0	23,6	0,7
	Ниже	6,0	52,2	22,7	2,5
В целом	Выше	7,0	53,9	22,4	0,9
	Ниже	5,0	53,6	22,9	2,0

вы залежей, а также в обнажениях на поверхности. Разница в содержании SiO₂ в бокситах, залегающих выше и ниже уровня грунтовых вод, приписывается также ресилификации. В табл. 41 приводятся сравнительные данные по составу бокситов Кальинского месторождения, Северный Урал, по отношению к уровню грунтовых вод.

Термин «ресилификация» предложен С. Харрисоном [146] и в настоящее время получил признание многих исследователей. С. Харрисон считает, что кристаллический каолинит может образоваться при реакции мелкозернистого гиббсита с SiO₂, приносимой растворами в залежи извне. В этом процессе кремнезем вступает в реакцию с частью Al₂O₃ гиббсита в количестве, стехиометрически необходимом для образования каолинита. Остальная часть Al₂O₃ мигрирует и отлагается в других частях месторождения.

Присутствие каолинита эпигенетического происхождения установлено в бокситах многих месторождений. Эпигенетическая каолинизация проявляется в образовании жилков и выполнении пор, а также в замещении основного бокситового вещества. Такие образования мы описывали в диаспоровых бокситах североуральских и южноукраинских месторождений и в гиббситовых бокситах амангельдинских, краснооктябрьских и других месторождений. Количество эпигенетического каолинита может быть так велико, что боксит на некоторых участках теряет свое практическое значение как сырье для производства глинозема. На отдельных участках боксит превращается в породу преимущественно каолинитового состава. В североуральских месторождениях такой состав имеет так называемая «тигровая» разновидность. Эта разновидность приурочена к относительно крупным тектоническим нарушениям — путям активной циркуляции подземных вод. «Тигровые» бокситы впервые выделены рудничными геологами СУБРа. Аналогичные породы наблюдались в месторождениях Морташ и Доканкузу, Турция. Разновидность бокситов, описанная С. Кайер [122] во французских месторождениях под этим термином, имеет совершенно другое происхож-

дение и обязана процессам обезжелезивания. «Тигровые» бокситы североуральских и турецких месторождений представляют незакономерно расположенные участки каолинизированного боксита и почти чистого каолинита. В турецких месторождениях они являются сильно измененными тектоническими брекчиями.

Ресилификация боксита за счет реакций гиббсита с SiO_2 и образование эпигенетического каолинита могут быть вызваны двумя причинами. Первая — привнос кремнезема грунтовыми водами, дренирующими бокситы, что приводит к увеличению в боксите валового содержания кремнезема при сохранении первоначального количества глинозема. Вторая — перегруппировка элементов в результате воздействия грунтовых вод на боксит, что приводит к переходу в раствор кремнезема кварца. Об этом свидетельствуют явления коррозии и замещения кварца сидеритом, кальцитом и гиббситом. Эпигенетический каолинит довольно равномерно вкраплен в случае сильно пористого боксита или образует многочисленные жилки, если боксит монолитный, но трещиноватый. Количество жилок иногда бывает так велико, что боксит приобретает псевдобрекчиевый, а иногда псевдоконгломератный вид*. Жилки часто секут бобовины и крупные зерна минералов, что свидетельствует о том, что каолинизация происходила после консолидации бокситового вещества.

Эпигенетическая каолинизация может быть обязана своим происхождением не только реакции гиббсита и SiO_2 . Видимо, каолинит и другие минералы этой группы — диккит и накрит, а также галлуазит — образуются непосредственно при выпадении Al-Si геля из растворов, которые циркулируют в бокситовых залежах. Каолинизация такого происхождения в основном проявляется в виде жилок различной мощности, сложенных указанными минералами.

Формой ресилификации бокситов является образование в их составе высококремнистых алюмосиликатов — пирофиллита, слюдки и цеолитов. Пирофиллит был установлен в Боксонском месторождении и в месторождениях Узбекистана. Цеолиты известны в бокситах североуральских, Североонежского, среднеуральских месторождений. Образование минералов этой группы происходило в один из наиболее поздних этапов формирования минерального состава бокситов.

3. Карбонатизация. а) *Сидеритизация.* Сидеритизация обычно происходит одновременно с каолинизацией и образованием хлорита.

Наиболее ярко проявились процессы сидеритизации в бокситах североказахстанских месторождений — Краснооктябрьском и Кушмурунском и других. Вторичные изменения настоль-

* Псевдобрекчии отличить от настоящих брекчий весьма трудно, и это вызывает большие разногласия при суждении о генезисе бокситов, а следовательно, и оценке их ресурсов. Видимо, значение «псевдобрекчий» сильно переоценивается. *Прим. ред.*

ко глубоко преобразовали состав бокситов на ряде участков этих месторождений, что они перестали отвечать требованиям промышленности.

Макроскопически вторичные изменения проявляются главным образом в изменении окраски бокситов — с темно-красно-бурой на буровато-серый, пепельно-серый, зеленовато-бурый. Цвет бобовин меняется с черного на бурый и серый. Изменяются плотность и удельный вес бокситов.

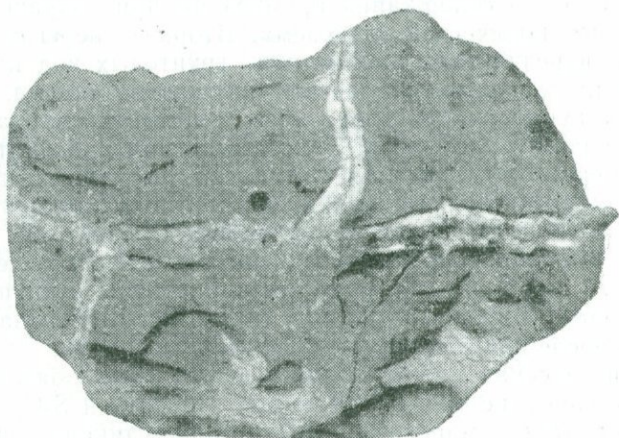


Рис. 42. Начальная стадия сидеритизации в бокситах Краснооктябрьского месторождения. Осветленные зоны около жилок сидерита. $\frac{3}{4}$ нат. вел.

Процесс изменения обычно начинается с возникновения в трещинах тонких, часто волосных жилок, сложенных сидеритом или хлоритом. Около трещинок образуются осветленные зоны различной мощности (рис. 42). Просачивание карбонатных и кремнекислых вод приводит к постепенному изменению все более и более обширных участков боксита. Контакты первичной и измененной породы обычно расплывчатые. Сидерит замещает как минералы бобовин, так и минералы цементирующего их вещества (рис. 43, а, б).

В бокситах отмечается обычно несколько генераций сидерита: в Краснооктябрьском месторождении не менее двух. В цементе сидерит нередко представлен звездчатыми сферолитами и ромбическими зональными кристаллами. Сидерит замещает кварц, а также реликтовые и терригенные минералы. Позднейшей генерацией является жильный сидерит.

В краснооктябрьских бокситах наблюдались также прямоугольные агрегаты мелкозернистого каолинита с параллельными полосками сидерита, который, вероятно, отложился по плоскостям спайности каолинизированных полевых шпатов.

б) Кальцитизация. Количество CaO в бокситах колеблется в широких пределах и зависит от типа месторождений. Наибольшее количество CaO содержится в бокситах, залегающих непосредственно среди известняков, а наименьшее — в приуроченных

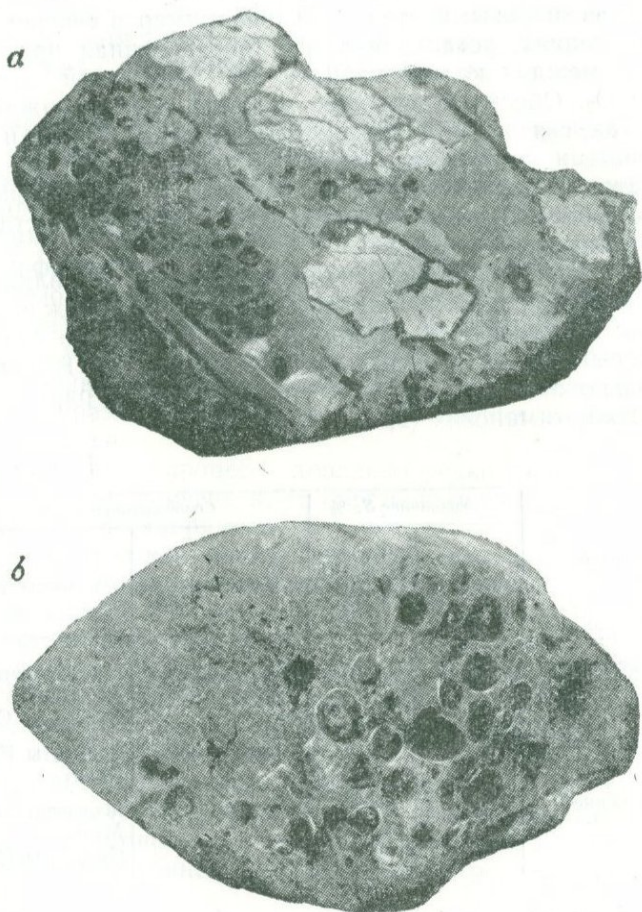


Рис. 43. Различная степень сидеритизации боксита (Красно-октябрьское месторождение) (а, б) $\frac{3}{4}$ нат. вел.

к песчано-глинистым отложениям, а также к корам выветривания. Существует косвенная зависимость между формой минералов свободной гидроокиси алюминия и количеством окиси кальция в бокситах. Диаспоровые и бёмитовые бокситы обычно содержат кальция больше, чем гиббситовые. Кальцитизация имеет эпигенетическое происхождение.

Кальцитизация бокситов проявляется в образовании жилок различной протяженности и мощности, а также в выполнении

пор и пустот и в замещении основного бокситового вещества. При мелкой пористости бокситов эпигенетический кальцит представляет тонкую, иногда довольно равномерную вкрапленность.

С кальций-карбонатными водами, проникающими в залежи, связан процесс обескремнивания бокситов. В бокситах, связанных с известняковыми толщами, например в североуральских месторождениях, устанавливается определенная прямая зависимость между кальцитизацией и величиной отношения $Al_2O_3 : SiO_2$. Обескремнивающее влияние вод, содержащих CO_2 , в бокситах, связанных с корами выветривания *in situ* и с их отложенными продуктами, видна на корродирующем действии карбонатов по отношению к зернам кварца. Это явление давно описано в бокситах месторождений Северного Казахстана, Приангарья, Западной Африки.

4. Сульфидизация. Сульфидизация как фактор, влияющий на вещественный состав, проявилась только в месторождениях, связанных с карбонатными толщами. Характерно, что сульфидизация, превышающая пределы, установленные ГОСТом, наблюдается только в моногидратных бокситах: североуральских (0,7—1,1%), южнотиманских (2,5%).

Т а б л и ц а 42

Месторождения	Содержание S, %		Серосодержащие минералы	
	среднее	в высоко-сернистой разновидности	основные	второстепенные
Североуральские	0,8	7,2	Мельниковит Пирит	Мельниковит-пирит Марказит Сульфиды Cu^+
Североонежское	0,3	1,0	Гипс	Сульфаты Fe, Cu, Al Пирит
Южнотиманские	2,5	4,5	Пирит	Мельниковит Марказит Сульфаты (Fe, Al)

Сульфидизация в трехгидратных бокситах практически не имеет развития. В табл. 42 приведены данные о содержании серы и форме ее соединений в бокситах некоторых месторождений. Сульфидизация бокситов обычно происходит одновременно с их кальцитизацией. Продукты сульфидизации представлены в основном пиритом, в меньшей мере марказитом; в бокситах североуральских и южнотиманских месторождений — мельниковитом, а в первых также мельниковит-пиритом. Значительно меньше распространены в бокситах сульфиды меди и цинка. В североуральских бокситах присутствуют халькопирит, борнит, ковеллин, халькозин, сфалерит. Эпигенетическое происхождение этих минералов не вызывает сомнений, однако эндогенный их

генезис нельзя считать однозначно доказанным. Возможно, появление этих минералов в бокситах Северного Урала обусловлено воздействием растворов.

Сульфидизация отчетливо связана с органическим веществом в бокситах, разложение которого привело к накоплению в них серы. Эта закономерность ясно установлена в североуральских, южноуральских, Боксонском и Южнотиманском месторождениях.

В южнотиманских месторождениях сильной сульфидизации бокситов способствовала застойность грунтовых вод в формирующихся залежах. Последняя возникла вследствие слабой закарстованности известкового ложа, обусловленной залеганием на известняках слабопроницаемых гидрослюдистых глин.

5. Сульфатизация. Сульфатизация может являться последующей фазой процесса сульфидизации — при окислении указанных выше сульфидов. Однако наличие месторождений, в рудах которых установлено широкое развитие сульфатизации при отсутствии явных доказательств ее связи с сульфидизацией, делает целесообразным выделение сульфатизации как самостоятельного процесса.

Сульфатизация — процесс довольно редко наблюдаемый в бокситах. Даже при очень кратковременном соприкосновении с водой сульфаты растворяются.

В североуральских месторождениях нами обнаружены: мелантерит, гипс, эпсомит, галотрихит, сидеритилит. В южноуральских бокситах А. К. Гладковский и А. К. Шарова [41] установили присутствие фельшёбаниита. А. К. Гладковский и Е. С. Гуткин [35] подтвердили наличие мелантерита, галотрихита, гипса и сидеритилита. В североонежских бокситах имеется гипс, а в южнотиманских — гипс и базоалюминит. Содержание всех этих минералов в сумме очень невелико.

Все сульфаты кроме гипса, обнаруживаются на поверхностных выходах пиритных бокситов и на поверхности керна. Гипс в бокситах североонежских и южнотиманских месторождений наблюдается на глубине — в свежих, не затронутых выветриванием бокситах.

6. Ферритизация. Ферритизация — ожелезнение бокситов — происходит при: а) относительном увеличении содержания Fe_2O_3 с выносом SiO_2 и Al_2O_3 ; б) абсолютном увеличении содержания Fe_2O_3 при привносе этого окисла в залежь извне или при местных изменениях содержания Fe_2O_3 за счет ее миграции внутри залежи.

Ферритизация — явление, которое наблюдается практически во всех месторождениях. Факторы, контролирующие и вызывающие концентрацию железа в залежах, изучены недостаточно. Ферритизации подвергаются как отдельные участки залежей, так и небольшие прослойки в бокситах, имеющих средний для залежи состав. Положение прослоев в залежах самое разнооб-

разное — от горизонтального до секущего по отношению к современной поверхности. Минералогически ожелезненные зоны имеют гематитовый, гетитовый или смешанный (гематит-гетитовый) состав. Материал ожелезненных зон характеризуется большим разнообразием текстурных и структурных особенностей. Это или сливные, массивные тяжелые, или шлаковидные, легкие породы. Текстуры первых — афанитовые, вторых — пористые. Для гетитовых и гетит-гематитовых зон характерна инкрустационная, инкрустационно-зональная структура. Ожелезненные зоны, видимо, имеют различный генезис. Но однозначно судить можно только о происхождении зон гетитового состава. Их образование за счет миграции железа не вызывает сомнений, о чем свидетельствуют структурные особенности, а также отличие их минерального состава от состава «вмещающих» их бокситов. Довольно уверенно можно говорить о процессе образования горизонтальных «прослоев». Они, видимо, отражают временные уровни стояния грунтовых вод.

Предположительно образование сферических зон аналогично возникновению «колец Лизеганга», поскольку минералообразование в бокситах обязательно происходит через коллоидно-гелевую стадию.

7. Деферритизация. Деферритизация — процесс отбеления бокситов за счет выноса Fe_2O_3 в различных условиях. Можно выделить разновидности, когда происходит относительное уменьшение содержания Fe_2O_3 при наложении на состав боксита других вторичных процессов: кальцинации, каолинизации и некоторых других.

Отбеление бокситов в результате вторичных процессов, накладывающихся на состав бокситов, — явление широко распространенное в месторождениях различных типов. Отбеление происходит участками, которые контролируются временными уровнями стояния грунтовых вод, системой трещин и некоторыми другими условиями. Вынос железа происходил по этим водопроводящим путям. Растворение железа, которое находится в форме свободных окислов и гидроокислов (гематит, гетит и др.), не оставляет обычно следов в структуре бокситов, и мы судим о нем по наличию осветленных участков в залежи среди основной красной массы. Вынос железа из пирита и сидерита оставляет след в виде светло-бурой сыпи окисленного пирита и кубических пустоток выщелоченного сидерита. Точных сведений о составе вод, циркулирующих в залежах, нет. Г. И. Бушинский приписывает им бескислородный или малоокислородный характер. Реакции, по его мнению, протекают в присутствии органического вещества. Осветление бокситов может приводить к падению качества бокситов вследствие увеличения в них содержания каолинита. Последнее свидетельствует о том, что обезжелезивающие воды одновременно приносили SiO_2 , это привело к дебокситизации. Но известны также месторождения (район КМА),

когда вынос железа, повышая содержание SiO_2 , не изменяя его соотношения с Al_2O_3 , т. е. кремниевого модуля бокситов. Обезжелезивающим водам приписывается также роль фактора, восстанавливающего окись железа в закись.

Кайер [122] указывает, что белые и красные участки бокситов в месторождениях окрестностей Бо, Франция, имеют различный минеральный состав. Красные бокситы содержат небольшие количества каолинита и диаспора при большом содержании гиббсита — белые содержат бёмит, каолинит и диаспор. Такое минералообразование не наблюдалось ни на одном из месторождений СССР.

Химический состав обезжелезненных бокситов по сравнению с красными — железистыми приведен в табл. 43.

Таблица 43

Месторождение	Разновидность	Содержание, %				
		Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	п. п. п.
Татарское, Енисейский Кряж	Обеленная	13,5	49,8	5,7	5,5	24,5
	Красная	33	37,8	4,7	5,7	19,1
Кальинское, Сев. Урал	Обеленная	16,7	56,9	8,7	—	—
	Красная	22,1	58,8	6,2	—	—

Обезжелезивание интенсивнее происходит в поверхностных частях залежи. Среднее количество запасов ожезненных бокситов указанного выше состава в % от общих на Кальинском месторождении определялось в 1946 г. в 7 %, причем выше уровня грунтовых вод их было 9 %, ниже 3 %, на Северном участке этого месторождения разница была еще больше — 15 и 3 % соответственно.

8. Хлоритизация. Хлоритизация—давно установленный процесс вторичной минерализации бокситов различных типов. Однако причины, обуславливающие этот процесс, достаточно надежно не установлены, и его связывают с диагенезом без объяснения условий, в которых он проходит.

Примером интенсивной хлоритизации, которая привела к полной дебокситизации, является Кайракское месторождение в УзССР. Первоначально боксит имел бёмит-диаспоровый состав, о чем можно судить по отдельным, оставшимся незамещенными участкам. Отношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, определяющее степень алитизации, в некоторых участках больше 6. Для основной массы породы оно находится в пределах 1,2—3.

Диаспор и бёмит интенсивно замещаются хлоритом, содержание которого в некоторых участках достигает 60% минерального состава, при соотношении $\frac{\text{бёмит, диаспор}}{\text{хлорит}} = \frac{1}{3}$. Общее содержание хлорита колеблется от 10 до 60%. Вторичными ми-

нералами, обусловившими дебокситизацию Кайракского месторождения, являются также каолинит и слюда. В некоторых участках хлоритизированный боксит подвергся кальцитизации — содержание кальцита в нем достигает 28%.

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ПЕРЕОТЛОЖЕННЫХ БОКСИТАХ

Известны месторождения, сложенные делювием бокситов из залежей, подвергшихся денудации. В Северной Румынии месторождения, представленные коренными карманообразными залежами, вниз по склонам переходят в скопления делювия, которые также приурочены к карстовым воронкам, но по времени образования более молодым.

Типичные переотложенные бокситы имеются в Венгрии, где они образуют самостоятельные месторождения, а иногда залегают над коренными залежами. Так как и в Румынии, такие породы представляют беспорядочные скопления обломков каменистых бокситов, сцементированных красной глиной с многочисленными гальками и песчинками кварца. Самостоятельные месторождения переотложенных бокситов значительно моложе коренных. Судя по возрасту покрывающих пород, размыв коренных месторождений в Венгрии происходил в эоцене — нижнем миоцене.

В Арканзасе имеются месторождения, сложенные делювием бокситов из размытых залежей, находящихся выше по склону.

Широко распространены месторождения переотложенных бокситов в северных провинциях Лонг-Сон, Као-Банг (ДРВ). Здесь наблюдались делювиальные и даже аллювиальные месторождения. Переотложенные месторождения бокситов известны в Греции, в районе Хеликон (Акладе, Фускес и Аморфи). Залежи сложены обломками бобового диаспорового боксита и высокожелезистой породы, сцементированными глиной.

Месторождения переотложенных бокситов отмечаются и в других районах.

В Румынии выделяют четыре сорта руд в зависимости от содержания в них обломков боксита (50—90%; 25—49%; 10—24%; 1—9%).

Переотложенные месторождения СРР содержат 37% общих запасов бокситов. В Румынии эти месторождения эксплуатируются; руда перед поставкой на завод обогащается простой отмывкой глины. После этой операции состав руды отвечает промышленным кондициям. Из бокситов района Хеликон обогащением можно получить кондиционные руды байеровского сорта с содержаниями: SiO_2 3—7%, Al_2O_3 50—55,5%, но с неудовлетворительным выходом — около 15%. Около 7% обогащенных бокситов можно переработать по методу спекания; они имеют состав: SiO_2 10—15%, Al_2O_3 49,5—51%. Шламы с размером частиц 74 μ , составляющие 62% выхода, содержат SiO_2 47%, Al_2O_3 29,5%.

Некоторые исследователи считают, что отдельные месторождения СССР образованы в результате переотложения бокситов из других месторождений. А. К. Гладковский и А. К. Шарова [39] полагали, что современные месторождения азиатской меловой бокситовой провинции образовались в результате разрушения и переотложения первичных бокситов, некогда залежавших на плато; бобовины — это гальки первичного боксита, который состоял из безводной окиси алюминия, окиси — закиси железа — магнетита, а состав бобовин и цемента, в противоположность современным бокситам, не отличался между собой.

Г. И. Бушинский [19] приписывал вторичное происхождение большинству руд североуральских месторождений, утверждая, что «только оолиты являются коллоидно-химическими образованиями». Первичное минералообразование в бокситах типично переотложенных — делювиальных месторождений характеризуется процессами, происходящими в бокситах коренных месторождений.

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СОВРЕМЕННОМ ВЫВЕТРИВАНИИ БОКСИТОВ

Процессы выветривания бокситов, обнажающихся на современной поверхности, несмотря на их широкое развитие, изучены недостаточно.

Характер поверхностного выветривания зависит от минерального состава бокситов и их структурно-текстурных особенностей. Наиболее ярко эти процессы проявляются при выветривании пиритных бокситов. На выходах пиритных бокситов на поверхность и штабелированной сернистой бокситовой руде на североуральских бокситовых рудниках в большом количестве развиваются сульфаты алюминия и железа, меди и кальция: волосистая соль, бутлерит, халькопирит, мелантерит, гипс, ярозит, эпсомит. Бутлерит образует тончайшие пленки на пирите и прожилки в боксите. Мелантерит, образующийся исключительно быстро, обычно покрывает сплошным налетом штабелированную пиритную бокситовую руду. Известны случаи, когда сернистая бокситовая руда за полгода настолько сильно выветрилась, что в результате изменения пирита в мелантерит рассыпалась в мелкую дресву.

В этих бокситах наблюдаются также гипс и ярозит, которые выполняют трещинки и пустотки. Гипс образуется в двух модификациях — пластинчатой и игольчатой. Быстрота окисления пиритных бокситов, видимо, определяется присутствием в сернистых бокситах мельниковита и мельниковит-пирита, являющихся, как известно, неустойчивыми формами.

Скорость образования и состав сульфатов при окислении пиритных бокситовых руд североуральских месторождений бы-

Таблица 44

Выдержка на воздухе	№ пробы	Содержание, %				
		Гипс	Эпсо-мит	Галотрихит	Сидерит-лит + мелантерит	Гиббсит
1 сутки	364	—	8,5	24,5	67	—
	365	—	20	60,0	20	—
	366	16	22	62	—	—
	367	—	19	81	—	—
	360	—	64	26	—	10
	361	2	74	24	—	—
	363	—	8	88	—	4
5 суток	46	4	19	56	21	—
	354	2	18	80	—	—
	248	16	22	62	—	—
1 год	46	1	61	30	—	8
	354	1	75	24	—	—
	278	2	19	38	—	41

ла изучена в лабораторных условиях. Образцы пиритного боксита выдерживались на воздухе в течение или 5 дней, или 1 года (табл. 44). При переносе образца сульфизированного пиритного боксита с открытого воздуха в комнатные условия наблюдалось постепенное обезвоживание мелантерита, что контролировалось увеличением показателей преломления, и происходило его превращение в сидеритилит. Образование сульфатов ведет к некоторой мобилизации титана: в водном растворе сульфатов из обр. 248 после 5 суток выветривания обнаружено 0,78% TiO_2 .

В водных вытяжках из сульфатизированных пиритных бокситов находится больше глинозема, чем необходимо для образования лаузенита, который наблюдается микроскопически. Мы предполагаем, что одновременно с сульфатами образуется гиббсит.

Следовательно, при современном выветривании пиритных бёмит-диаспоровых бокситов может образовываться гиббсит. Впервые на присутствие этого минерала в североуральских бокситах на основании рентгеноструктурных исследований указала Е. В. Рожкова (в 1936 г.). Позднее гиббсит из этих бокситов описал Е. С. Гуткин [8]. А. К. Гладковский и А. К. Шарова [9] обнаружили гиббсит совместно с фельзобанитом и аллофаном, реже отдельно, в выветривающихся пиритных диаспор-бёмитовых бокситах южноуральских месторождений: Айское, Межевой Лог и Черепанов Лог.

Румынские геологи находили незначительное количество гиббсита в выветрелых диаспоровых бокситах области Орадя.

При выветривании пиритных бокситов одновременно с сульфатизацией происходит их каолинизация. В бокситах образуются каолинит, галлуазит, аллофан; эти минералы слагают сеть

тончайших жилок, секущих породу, а также выполняют поры вместе с сульфатами.

Красные разновидности бокситов североуральских месторождений менее интенсивно подвергаются выветриванию, которое выражается в глинизации, загипсовании и омарганцевании.

Гипергенные изменения красных бокситов из месторождений области Орадя (СРР) проявляются в образовании тонких пленок опала, каолинита и гиббсита на поверхности кусочков породы.

По Л. П. Коннову [56], современное выветривание бокситовых пород месторождений Средней Азии происходит так же, как в описанных выше месторождениях. В процессе выветривания куски бокситов темно-серого, темно-зеленого, буро-красного и других цветов с периферии покрываются светлыми корочками, при этом происходит ухудшение их качества. При выветривании окись алюминия выщелачивается и мигрирует в глубину, обуславливая обогащение бокситов ниже зоны поверхностных изменений. В это же время гидроокислы железа и кремнезема менее подвижны, хотя они тоже подвергаются выщелачиванию. Поверхностные изменения происходят в результате воздействия серной кислоты, которая образовалась при окислении пирита, рассеянного в бокситах.

Поверхностные изменения для бокситов месторождений Герцеговины и Австрии (Унтер, Лауса) описал Хаберфельнер [143]. Руда, продолжительное время пролежавшая в штабелях, покрывается чисто-белыми плеснеобразными выцветами, которые диагностируются как бёмит. В поверхностных частях залежей бокситы имеют большое содержание кремнезема и незначительное количество окиси алюминия. В залежах выделяются даже зоны растворения, обогащения и зоны первичных руд. Автор считает, что краснозем, покрывающий бокситы во многих месторождениях, является продуктом их выветривания. По Вадасу (194), даже терра-росса образуется в результате изменения бокситов.

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ МЕТАМОРФИЗМА БОКСИТОВ

В процессах минералообразования в бокситах многие исследователи придают большое значение динамическому и термальному метаморфизму. С этими процессами связывают образование диаспоровых и корундовых бокситов, а также превращение водных алюмосиликатов в маргарит и хлоритонд. Такое мнение основывается на принятии, как аксиомы, данных экспериментальных исследований в системе $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, проводившихся в условиях высоких температур и давления. По Ю. К. Горецкому [43], моногидратный состав бокситов закономерен для дислоцированных месторождений, а трехгидратный — для месторождений, сформированных на платформах.

А. Д. Архангельский [3] считает, что диаспор является минералом эпигенетическим, образовавшимся в связи с тектоно-орогенезом. Существенные доказательства этого привел Д. Кискирас [164], который полагает, что превращение бёмита

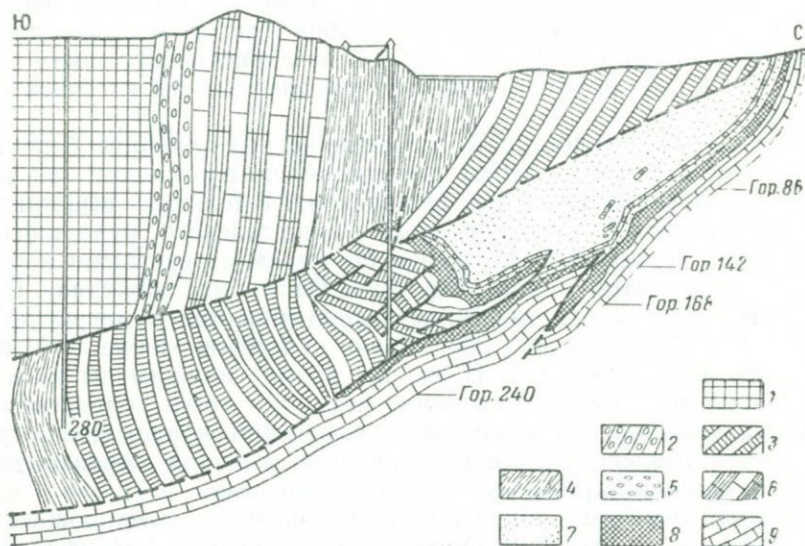


Рис. 44. Разрез месторождения Пеликон (Франция)

1 — кейпер; 2 — геттангский ярус нижнего лейаса; 3 — средний лейас; 4 — средняя юра; 5 — четвертичные отложения; 6 — средняя юра доломитизированная; 7 — сенон; 8 — бокситы; 9 — бат

в диаспор происходит в результате высокого давления. Так, бокситы верхнеюрского возраста из Хиона (Греция), подвергшиеся слабому орогеническому воздействию австрийской фазы, содержат диаспора меньше, чем нижнемеловые бокситы из Парнаса (Греция), испытавшие мощное влияние пиренейской фазы. Утверждается, что содержание диаспора в бокситах больше в сводах складок, чем в их крыльях. Количество диаспора и магнетита увеличивается параллельно, что для первого связывается с повышением давления, для второго — температуры. Этим взглядом противоречат геологические условия, в которых находятся месторождения диаспоровых бокситов.

А. Лаппаран (77) указывает, что бокситы Пен-де-Фенуйэ и Арьеж, находящиеся в одних тектонических условиях, первые — диаспорового, вторые — бёмитового состава. По Хаберфельнеру [143], «диаспоровые бокситы встречаются в малонарушенном эоцене не в области карста, а в сильно нарушенном верхнем мелу Альп, напротив, известны бёмитовые бокситы».

Об этом же может свидетельствовать пример месторождения Пеликон, Франция (рис. 44), бокситы которого, несмотря на сильную дислоцированность, имеют гиббсит-бёмитовый состав.

Права были Е. В. Рожкова, Н. В. Соловьев и В. Н. Карюкина [92], указывая, что «некоторые природные изменения в системе глинозем — вода, несомненно, можно объяснить действием высоких температур, однако гидратные формы глинозема превращаются в безводные и при отсутствии температурного фактора... Превращение в природных условиях многоводного гидрата в одноводный (бёмит, диаспор) протекает, по-видимому, в огромном большинстве случаев без воздействия высокой температуры».

Однако роль термального метаморфизма во вторичной диаспоризации бокситов совершенно отрицать невозможно. До сих пор не удалось во всех случаях установить минералы первичного состава, превращенные термальным воздействием в диаспор. В Турции (район г. Милас) и в Средней Азии (Актау), это были в основном бёмитовые бокситы. Для Турции это доказывается полностью: месторождения, находящиеся в ореоле интрузивного массива Мендерес, имеют диаспоро-корундовый состав, а одновозрастные месторождения, расположенные в отдалении от интрузии, — бёмитовые, с примесью гиббсита.

Характерно указание Д. С. Белянкина [5] со ссылкой на экспериментальные данные, что «при нагревании алюмогелей с постоянным повышением температуры до 1000° и более из них последовательно возникают гидраргиллит, бёмит, глинозем и корунд». Диаспор в этой цепи продуктов совершенно отсутствует.

Метаморфизация бокситов может происходить под влиянием динамических, пирогенных и гидротермальных процессов. Не все доказательства проявления этих трех типов метаморфизма в бокситах равноценны и бесспорны. Наиболее достоверным можно считать наложение на боксит пирометаморфизма при условии наличия вблизи месторождений пострудных проявлений интрузивной деятельности.

Типично метаморфизованными являются бокситы Обуховского месторождения в Салаире и Ремечи в СРР.

По возрасту Обуховское месторождение является девонским, а Ремечи — раннемеловым. Воздействие изверженных пород (рис. 45), в Обуховском месторождении — гранитов, в Ремечи — риолитов, изменило первичный минеральный состав бокситов, сложенных диаспором, каолинитом, гематитом, кальцитом (табл. 45). В результате пирометаморфизма произошли дегидратация диаспора и образование корунда.

В бокситах Обуховского месторождения обнаружены: корунд, присутствуют типично метаморфические минералы — слюда типа мусковита, хлоритоид, маргарит.

Лаппаран [175, 176] описал наждаки островов Наксос и Самос, а также района к востоку от г. Измир. Он считает их метаморфизованными бокситами. Структура наждаков типично бобовая, сохранившаяся в различной степени. Бобовины имеют

Месторождения	Содержание, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	п. п. п
Обуховское	7,5—10,5	55,5—70,5	2,2—3,5	8,5—18,5	0,5—4,5	0—2,5	1,0—2,0	2,7—5,0
Ремечи	7,3	53,5	2,8	6,0	26,0	1,7	0,5	7,5

уплощенную, линзовидную форму. Основными породообразующими минералами являются корунд, хлоритоид, магнетит, таосит (железо-титансодержащий корунд), турмалин, оливин. Метаморфизация бокситов и превращение их в наждаки про-

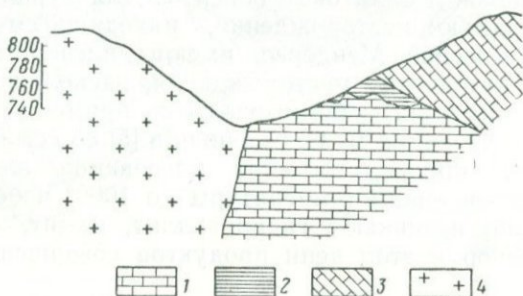


Рис. 45. Схематический разрез месторождения метаморфизованных бокситов Ремечи, обл. Орадя, СРР
1 — известняки неокома; 2 — боксит; 3 — известняки титона; 4 — риолит

изошли в результате внедрения гранита в бокситоносные толщи. Воздействие гранита проявилось в повышении геоизотерм, а также в диффузии горячих фтористых, хлористых и борных паров. В наждаках также проявилась гидротермальная фаза метаморфического процесса, с которой связаны вторичная гидратация корунда, образование гиббсита и вторая генерация диаспора.

Химический состав корундовых бокситов представлен в табл. 45.

В бокситах небольших месторождений района г. Милас, вследствие метаморфизирующего влияния гранитной интрузии массива Мендерес, образуется корунд. Он представлен боченкообразными индивидуализированными кристаллами, иногда в звездчатых агрегатах, бобовинами в среднезернистой диаспоровой массе и в жилках, агрегируясь с крупнозернистым полнокристаллическим диаспором. В корундовых бобовинах обычно имеются реликтовые зерна диаспора. Наблюдаются переходные формы: диаспор — корунд. Корунд иногда заме-

щается гетитом. В корунде имеются вростки вторичного диаспора.

Р. А. Мусин [77], Р. Н. Василевский [22] и Л. П. Кошнов [56] описали ряд небольших месторождений бокситовидных пород Средней Азии, подвергшихся метаморфизации и частично превращенных в наждаки.

По Василевскому, эти породы состоят из 16% корунда и диаспора, 38% мусковита, 8% силлиманита, хлоритоида, маргарита.

Изменение состава бокситов в связи с термальным воздействием интрузивных пород ярко проявляется в районе актауских бокситопроявлений. На площади распространения бокситов развиты дайки и штоки пород диоритового ряда, а также крупных интрузивных массивов гранитоидов. Бокситы ресилифицируются с образованием маргарита и хлоритоида и дегидратируются с изменением диаспора в корунд. Неравномерность прогрева бокситов обуславливает сохранение бёмита, видимо, первичного минерала бокситов. В этом же районе широко распространены преимущественно маргаритовые породы, которые являются более глубокой стадией метаморфизации бокситов.

Силлиманито-корундовые породы области Намакваленд в Южной Африке являются метаморфизованными бокситами. Глины из юрских отложений Савои считаются метаморфизованными бокситами. Некоторые хлоритоидные породы, которые находятся в обстановке, характерной для бокситов, видимо, также являются метаморфизованными бокситами.

Изменения в физическом облике бокситов обычно вызваны испытанным ими динамометаморфизмом. С этим типом метаморфизма связано расщепление бокситов. Тонкоплитчатые бокситы слагают некоторые участки Боксонского, Первомайского, Блиново-Каменского и других месторождений. Бокситы раскалываются по плоскостям отдельности на вытянутые заостренные многогранные обломки. Проявления динамометаморфизма обуславливают в бокситах с бобовой структурой сплюснутость и ориентированность бобовин.

Глава VI

ПРОМЫШЛЕННО-МИНЕРАЛЬНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ БОКСИТОВ

Первая промышленная классификация предложена в 1930 г. Лаппараном, который называет бокситом горную породу, в которой содержится 40% Al_2O_3 , 30% Fe_2O_3 и отношение $Al_2O_3 : SiO_2 \geq 2$.

Лаппаран [168] выделяет следующие типы боксита:

1. По содержанию SiO_2 и отношению Al_2O_3 к SiO_2 : 1) высокоглиноземистый — $Al_2O_3 : Si_2O > 20$, 2) глиноземистый —

$Al_2O_3 : SiO_2 = 10-20$, 3) кремнистый — $Al_2O_3 : SiO_2 = 4-10$,
4) высококремнистый — $Al_2O_3 : SiO_2 < 4$.

II. По содержанию Fe_2O_3 : 1) многожелезистый — $Fe_2O_3 > 25\%$;
2) железистый — $Fe_2O_3 = 10-25\%$, 3) маложелезистый —
 $Fe_2O_3 < 10\%$.

III. По преобладающему минералу — носителю глинозема:
1) диаспоровый, 2) бёмитовый, 3) гиббситовый, 4) каолинитовый.

В СССР было разработано несколько классификаций бокситов по их минеральному составу. Обзор классификаций дали в 1947 г. Е. В. Рожкова и М. В. Соболева [89]. Химико-минералогическую классификацию гиббсито-бёмитовых бокситов тихвинского типа предложила Е. П. Левандо [66].

Общим для большинства исследователей, классифицировавших бокситы по минеральному составу, является разделение бокситов на: 1) мономинеральные — диаспоровые, бёмитовые, гиббситовые; 2) диминеральные — сочетание диаспора-бёмита, бёмита-гиббсита или одного из них с каким-либо из минералов группы алюмосиликатов или окиси железа; 3) триминеральные — два минерала свободного глинозема и один из группы алюмосиликатов или окислов железа.

На количественные соотношения минералов, определяющих данный тип боксита, авторы, кроме Е. П. Левандо, не указывают.

Основным недостатком этих классификаций бокситов является то, что в них не учитываются генетические условия образования бокситов и требования промышленности. Называть эти классификации «химико-минералогическими» нельзя, так как специальная химическая типизация в них отсутствует.

В 1957 г. была предложена промышленно-минералогическая классификация, учитывающая основные требования технологии переработки бокситов на глинозем, и она была положена в основу ГОСТ 972—50.

Прежде всего мы отказались от выделения объединенных групп — диаспоро-бёмитовых и бёмитово-гиббситовых, так как такое объединение находится в противоречии с требованиями технологии гидрохимического метода переработки на глинозем бокситов с различным составом минералов свободных гидратов окиси алюминия. По существующей технологии при одинаковых концентрациях щелочи и времени обработки диаспоровые, бёмитовые и гиббситовые бокситы вступают в реакцию при разных температурах и давлении. Так, для диаспоровых бокситов требуется $205-240^\circ$, бёмитовых 190° , а гиббситовых 105° . Объединение бокситов в эти группы с генетической точки зрения также не обосновано. Наличие бёмита в составе бокситов не позволяет точно определить их генезис. Поэтому, выделяя бёмитовый подтип бокситов, мы руководствовались больше требованиями технологии, чем генетическими соображениями.

Крупным недостатком всех опубликованных классификаций

Тип	Типовой признак (содержание, %)	Породообразующие минералы	Промышленная оценка	Месторождения
I. Маловодный:	Корунда > 10			
метаморфизованный	—	Корунд, маргарит, магнетит, хлоритовид, диаспор	Как глиноземное сырье не имеет значения. Могут перерабатываться по способу спекания	Салаир, Наксос, Средняя Азия
нормальный	—	Гиббсит, алюможелезистые минералы, корунд	То же	Мурыжнинское, участки в Средне-Татарском
II. Моногидратный:	Диаспора > 12 Бёмита > 20			
диаспоровый	Диаспора > 40	Диаспор, гематит	Важное сырье. Перерабатываются по способу Байера	Североуральские, южноуральские
бёмитовый	Бёмита > 40	Бёмит, гематит	То же	То же
каолинит-хлорит-диаспоровый (бёмитовый)	Глинистых и хлоритовых минералов 15—38	Диаспор или бёмит, диаспор + бёмит, гематит, каолинит (хлорит)	Важное сырье. Перерабатываются по способу спекания	»

Тип	Типовой признак (содержание, %)	Породообразующие минералы	Промышленная оценка	Месторождения
кальцит (сидерит)- диапоровый (бёмитовый)	Карбонатов > 5	Диапор или бёмит, диапор+бёмит, гематит, сидерит, кальцит, сидерит+кальцит с преобладанием одного из них	Важное сырье. Перерабатываются по способу спекания	Североуральские, южноуральские
пирит-бёмитовый (диапоровый)	Сульфидов > 2	Бёмит (диапор), бёмит+диапор с преобладанием бёмита; пирит, мельниковит	После удаления серы перерабатываются по способу спекания или Байера	То же
III. Трехгидратный:				
гиббситовый	Гиббсита > 70 Гиббсита > 85	Гиббсит, гематит (маггемит), кварц	Важное сырье. Перерабатываются по способу Байера	Амангельдинские, североуральские
каолинит-гиббситовый	Глинистых минералов 15—30	Гиббсит, каолинит (гематит), гетит	Важное сырье. Перерабатываются по способу спекания	То же
сидерит (кальцит)- гиббситовый	Карбонатов > 5	Гиббсит, сидерит, гетит, каолинит	То же	Североказахстанские

является то, что в них не учитываются минералы — носители Si и CO₂. Сернистость же и карбонатность бокситов имеют как генетическое, так и технологическое значение. Технология предъявляет к бокситам очень жесткие требования по содержанию серы и окиси углерода.

Все эти особенности учтены в предложенной промышленно-минералогической нами классификации бокситов (табл. 46).

Глава VII

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ БОКСИТОВ

Особенности технологии, применяемой для извлечения окиси алюминия из бокситов, определяют необходимость изучения не только химического, но и минерального составов, а также гранулометрии, твердости (размалываемости), размокаемости (гидрофильности) этих пород. Химический и минеральный составы в общих чертах обычно исследуются в экспедициях и геологических партиях, ведущих поиски и разведку бокситов. Физические свойства, а также вещественный и зерновой составы бокситов с необходимой детальностью изучаются в организациях, которые занимаются разработкой технологии переработки этих пород.

Бокситы исследуются теми же методами, что и другие горные породы и руды. Эти методы изложены в многочисленных учебных курсах, пособиях и справочниках. В последние годы появились сборники, в которых обобщен методический материал по изучению осадочных и, в частности, глинистых пород, а также рассматриваются методы исследования бокситов [73, 94]. Методы химического анализа бокситов изложены в ГОСТ 972—51 и обязательны для всех организаций. Разработаны также методы ускоренного полевого определения главных бокситообразующих элементов. Применение этих методов допустимо только при условии вполне удовлетворительной сходимости получаемых данных с анализами, произведенными по методу ГОСТа. Укажем только наиболее распространенные методы ускоренного полевого определения.

Метод Камецкого [53]. Сущность его заключается в следующем. При спекании боксита с четырехкратным количеством 80% едкого калия при температуре не выше 250° свободный глинозем превращается в алюминат, который растворяется при выщелачивании спека водой. Глинозем, связанный с кремнеземом, образует при этом труднорастворимый алюмосиликат калия.

Метод Е. В. Копченовой и В. И. Карюкиной [60]. Предназначен для быстрого определения свободного глинозема в гиббситовых бокситах. Он основан на легкой растворимости трехгид-

ратных форм окиси алюминия в щелочных растворах с образованием алюмината. Бёмит растворяется в 50%-ном растворе едкого натра, применяемого обычно при промышленной переработке по способу Байера. Растворение производится в железных тиглях при нагревании до кипения в течение 20—30 мин. Определение окиси алюминия в алюминатном растворе производится титрованием в присутствии индикаторов.

Для общей оценки качества бокситов необходимо производить химический анализ на следующие компоненты: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , CO_2 , S и п. п. п. Для полного знания технологических свойств бокситов в процессе извлечения из них окиси алюминия для установления возможности их комплексного использования, а также в связи с повышением требований к чистоте товарного глинозема число окислов, на которые должны анализироваться бокситы, необходимо значительно увеличить. Бокситы должны быть охарактеризованы на содержание Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , CaO , MgO , S, P_2O_5 , V_2O_5 , MnO , Ga_2O_3 , п. п. п., $H_2O + C_{орг}$, CO_2 .

Для изучения минерального состава бокситов применяются микроскопические исследования в шлифах, аншлифах и иммерсионных препаратах, рентгеноструктурный, спектральный, ИК-спектральный и термографический анализы, равно как и окрашивание органическими красителями.

Для изучения текстурных особенностей бокситов, особенно ориентировки бобовин и распределения терригенного материала, очень полезно изготовление пришлифовок крупных образцов. Если методы микроскопического исследования бокситов не отличаются от методов, применяемых к другим породам и рудам, то способы подготовки к такому изучению имеют существенные различия. Это определяется двумя основными причинами: обычной окрашенностью бокситов в темно-бурый и коричневый цвет и дисперсной, почти коллоидной, величиной бокситообразующих минералов. Первая из этих причин вызывает необходимость обесцвечивания бокситов, т. е. удаления из его состава минералов окиси и гидроокиси железа. Наиболее эффективно применение этой операции для порошков с размером зерна < 100 меш (0,147 мм). Порошки большей крупности и непокрытые шлифы обесцвечиваются хуже. Обесцвечивание высокожелезистых красных, темно-бурых и коричневых бокситов производится в порошках тониной < 100 меш (0,147 мм). Порошок обрабатывается 10—15%-ной HCl или этиловым спиртом, насыщенным газобразным хлористым водородом, на холоду или при нагревании на песчаной бане в течение 15—60 мин в зависимости от формы соединений железа и содержания этого элемента в бокситах. Бокситы, содержащие аморфную окись или гидроокись железа, обезжелезиваются легко и быстро. Для их обесцвечивания рекомендуется применять этиловый спирт, насыщенный хлористым водородом, или слабую соляную кислоту. Операция произво-

дится на холоду или при небольшом нагревании. Эти условия необходимо соблюдать еще и потому, что бокситы, в которых находятся аморфные соединения железа, содержат в такой же легко растворимой форме некоторую часть минералов свободного глинозема и алюмосиликаты. Бокситы с хорошо раскристаллизованным веществом должны обесцвечиваться — обезжелезиваться — в 10—15%-ном HCl при нагревании на бане. Обесцвечивание бокситов в шлифах производится соляной кислотой на холоду в течение недели и больше. Полностью доведенные шлифы до наклейки покровного стекла помещаются в фарфоровую чашку или стакан с кислотой на указанный срок. Однако хороших результатов при такой подготовке шлифов к исследованию обычно не получают.

Некоторые исследователи для обезжелезивания применяют щавелевую кислоту.

Чрезвычайная мелкозернистость бокситообразующих минералов очень затрудняет их диагностику при сложном минеральном составе. Поэтому важной задачей исследования является получение мономинеральных фракций. Для этой цели бокситовый порошок подвергается центрифугированию в тяжелых жидкостях различного удельного веса. Успех операции центрифугирования достигается при тщательной подготовке порошка, т. е. при наиболее полном разделении минеральных агрегатов механическим истиранием. Значительная разница в удельных весах основных бокситообразующих минералов, которые приводятся ниже, позволяют достичь нужных результатов:

Галлуазит	—2,00—2,20	Каолинит	—2,58—2,60
Гиббсит	—2,34—2,39	Лептохлориты	—2,80—3,5
Кварц	—2,50—2,80	Бёмит	—2,90—3,02
Диаспор	—3,30—3,50	Корунд	—3,95—4,10
Гидрогетит	—3,30—4,00	Пирит	—4,90—5,20
Гетит	—3,80—4,20	Гематит	—5,19—5,28

При центрифугировании используются разнообразные тяжелые жидкости, как органические, так и концентрированные водные растворы солей тяжелых металлов.

Работа с тяжелыми жидкостями является вредной и должна всегда производиться под тягой в вытяжном шкафу и в резиновых перчатках.

В ВАМИ для центрифугирования используются жидкость Туле и жидкость Клеричи. Жидкость Туле — водный раствор двойной соли $HgJ_2 \cdot 2KJ$, бледно-желтого цвета, удельного веса 3,19. Она легко смешивается в любых пропорциях с водой, и поэтому на ее основе можно получить ряд смесей с удельными весами от 1,5 до 3,2. Ее можно регенерировать из растворов, полученных при промывке фракций, выпаривая их на водяной бане.

Жидкость Клеричи — водный раствор двойной соли малоно-

вокислого таллия $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Ti}_2$ и муравьинокислого таллия HCOOTi , бледно-желтого цвета с удельным весом 4,27. Она химически инертна, легко смешивается с водой в любых пропорциях и восстанавливается до первоначального удельного веса выпариванием. Выбор удельного веса жидкостей определяется минеральным составом исследуемого образца боксита.

Обычно получают фракции удельного веса: 1) меньше 2,80, в которой концентрируются гиббсит, каолинит, галлуазит, кварц, гидрослюды; 2) 2,8—4,0 — бёмит, диаспор, корунд, турмалин, апатит, цоизит, эпидот, хлоритоид, лейкоксен; 3) больше 4,2 — рутил, анатаз, ильменит, пирит, марказит, гетит, гематит. Разделяются фракции по удельному весу центрифугированием породы в соответствующей жидкости. Центрифугирование производится в течение 10—15 минут со скоростью 2,5—3 тыс. оборотов в мин. Для полноты разделения рекомендуется после 6—8 мин центрифугирования непосредственно в пробирке перемешать легкую фракцию стеклянной палочкой, а затем снова центрифугировать 8—10 мин.

Раздельно отфильтрованные фракции тщательно промываются на воронке; при употреблении жидкостей Туле и Клеричи промывка производится горячей водой, при использовании бромформа и йодистого метилена — бензолом. И использованные тяжелые жидкости и первые промывные воды собираются и регенерируются.

Окрашивание органическими красителями как метод изучения глинистых пород предложено Н. Е. Веденеевой, М. Ф. Видуловой [23] и М. А. Ратеевым. Этот метод основан на способности органических красителей менять цвет в зависимости от прочности закрепления его на поверхности глинистых минералов различного строения. Он позволяет делать общие выводы о минеральном типе глины, но не может считаться точным методом.

Сравнительно небольшие содержания различных глинистых минералов в бокситах и интенсивная пигментация пород окислами и гидроокислами железа вызвали необходимость изыскания нового способа определения глинистых составляющих в бокситовых породах. Новый метод диагностирования глинистых минералов применительно к бокситам был разработан в ВАМИ в 1952 г. А. М. Дмитриевой и применяется при изучении их минерального состава.

Сущность этого метода состоит в том, что окрашенный органическими красителями препарат боксита изучается под микроскопом в иммерсионных средах. Изучение производится как без анализатора, так и с введенным анализатором (верхним николем). Каждый из окрашивающихся глинистых минералов имеет свою аномальную интерференционную окраску, наблюдаемую при введенном анализаторе. Препарат при этом должен быть установлен на максимальное освещение.

При окрашивании применяется ограниченное количество основных анилиновых красителей, водные растворы которых готовятся концентрацией 0,1—0,01%. Окрашивание обычно производится малахитовой зеленой как дающей наиболее постоянные аномальные интерференционные окраски для каждого отдельного минерала. Патен-блау и хризоидин применяются для уточнения определений (контрольные анализы).

А. М. Дмитриева предлагает пользоваться обычными углеводородными иммерсионными жидкостями. Употребляемые органические красители с иммерсионными жидкостями не взаимодействуют. Берутся иммерсионные жидкости с показателями преломления в интервале 1,540—1,600, т. е. соответствующими таковым глинистых минералов. Близость показателей преломления жидкости и исследуемых минералов уничтожает рельеф, препятствующий наблюдению за окраской. В окрашенном препарате в раскристаллизованных бокситах хорошо диагностируются минеральные частицы размером 2—3 μ при увеличении $\times 340$. Перед окрашиванием порошок боксита обесцвечивается — обезжелезивается. Окрашивание производится следующим образом. Тонкоизмельченный порошок боксита помещается на предметное стекло и слегка растирается шпателем в капле воды для равномерного распределения минеральных частиц. Затем препарат подсушивается на воздухе или осторожно над электроплиткой и на него наносится пипеткой или стеклянной палочкой 1—2 капли водного раствора красителя. Окрашивание порошка производится в течение 10—20 с, после чего препарат со стеклом погружается в фарфоровую чашку с горячей водой, в которой промывается до полного удаления избыточного красителя. При окрашивании хризоидином краситель необходимо отмывать более тщательно, для чего препарат кипятится в воде в течение 2—3 мин.

Каолинит окрашивается малахитовой зеленой в голубой цвет. С анализатором у окрашенного каолинита наблюдается аномальная интерференционная окраска первого порядка: желтовато-зеленая, желтая, оранжево-красная, красно-фиолетовая. Патен-блау и хризоидином каолинит не окрашивается.

Галлуазит окрашивается всеми тремя красителями: малахитовой зеленой — в интенсивно синий цвет с аномальной интерференционной окраской — бирюзово-зеленой, темно-зеленой; патен-блау — в голубой цвет с красно-фиолетовой интерференционной окраской; хризоидином в кирпично-красный с таким же цветом интерференции. Гидрослюды окрашиваются как каолинит*.

Особенности физического состояния и минерального состава бокситов — дисперсность и термоактивность слагающих их ми-

* Все методы окрашивания дают только предварительные данные о природе глинистого минерала. Диагностика эта должна быть подтверждена термиллой и рентгеном. *Прим. ред.*

нералов, обычно интенсивная окрашенность окислами и гидроокислами железа — затрудняют их микроскопическое изучение. Вследствие этого термические методы при исследованиях состава бокситов совершенно незаменимы. Дифференциально-термический метод анализа (ДТА) в сравнении с химическим более экономичен по затратам времени и по стоимости, а результаты во многих случаях равноценны.

Впервые термический метод для изучения фазового состава бокситом применили Н. С. Кураков [61] и Д. С. Белянкин [6]. С тех пор термические методы прочно вошли в практику работы всех исследователей бокситов.

По количеству термоактивных породообразующих минералов бокситы занимают среди горных пород особое положение: лишь не более 10% от общего количества минералов, входящих в состав бокситов, являются инертными и не диагностируются методами термического анализа. Некоторым недостатком ДТА при исследовании состава бокситов является совпадение температур термических эффектов у некоторых минералов. М. М. Ермолаев [51] называет такие минералы «мешающими». Присутствие таких минералов в бокситах делает невозможным применение дифференциально-термического метода для их количественной оценки. Добавим к этому — не только количественного, но и качественного определения*.

Диаспор и бёмит, если они находятся вместе, определяются совместно. Затруднено определение этих минералов в присутствии сидерита, а также однозначная диагностика минералов в таком парагенезисе: каолинит — гидрослюда, сидерит, гиббсит — гетит.

Органическое вещество, входящее обычно в состав бокситов, проявляется на термограммах, но на определение основных бокситообразующих минералов не влияет.

Чувствительность дифференциально-термического метода вполне удовлетворительная. С его помощью можно определить следующие количества основных минералов в составе боксита:

диаспор	больше 5%
бёмит	»
каолинит	»
гиббсит	больше 0,5%
кальцит	»
кварц	больше 10%

Наиболее распространенным прибором для дифференциально-термического анализа в СССР является пирометр системы Курнакова. Прибор одновременно регистрирует две кривые: простую или температурную в координатах «температура —

* Вместе с тем для многих бокситов термический анализ является единственно возможным и наиболее простым методом оценки их количественно-минерального состава. *Прим. ред.*

время» и дифференциальную в координатах «разность температур — температура».

Совершенствование методов термического анализа происходило не только за счет аппаратного оформления, но и в направлении сокращения продолжительности анализа, веса исследуемой пробы, чувствительности метода, замены механической записи фоторегистрирующей и др.

Метод кривых охлаждения используется в случаях, когда минералу свойственны обратимые фазовые изменения (плавление — кристаллизация, энантиотропное полиморфное превращение). Запись кривых охлаждения осуществляется на той же установке при естественном охлаждении печи. При исследовании бокситов методом кривых охлаждения чаще всего диагностируется кварц.

Термогравиметрический метод (регистрация изменения веса) применяется для определения процентного содержания кристаллизационной воды летучих компонентов в координатах « t° — % изменения веса».

При изучении вещественного состава бокситов этот метод применяется для оценки содержания гидратов, карбонатов, пирита и органических включений. В ВАМИ используется установка, позволяющая определять убыль в весе в статических и динамических условиях. Взвешивание производится на торзионных весах, запись изменения веса производится механическим самописцем. Нагрев исследуемой пробы осуществляется по заданной программе со скоростью 10 град/мин.

В 1960 г. в Венгрии Л. Эрдей и Ф. Паулик сконструировали и организовали серийный выпуск нового прибора для термографических исследований — дериватографа.

В сравнении с конструктивными разновидностями пирометра Курнакова дериватограф имеет много преимуществ. Он позволяет одновременно осуществлять запись четырех кривых: температурную (Т), дифференциальной энтальпии (ДТ), измерения веса (ТГ) и дифференциально-термовесовую (ДТГ). Изменение энтальпии и веса регистрируется из одной навески одного и того же образца, что исключает расхождение при сопоставлении. Кривая ДТГ позволяет разделить совпадающие друг с другом термозффекты с небольшой разницей в температуре.

Пики на кривой ДТГ, соответствующие максимальной скорости изменения веса, позволяют определить истинную температуру реакции. Кривая ДТГ способна отразить очень незначительные изменения веса.

При исследовании минерального состава бокситов большое значение имеет то, что термический метод дает возможность осуществить количественную оценку составляющих минералов. Дифференциально-термический метод позволяет определять содержание гиббсита, бёмита, диаспора, каолинита, кварца.

Применительно к бокситам метод количественного термогра-

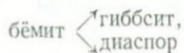
фического анализа в ВАМИ разработан Л. А. Пашкевич. В основу метода положен принцип так называемого «раздельного эталона». Предварительно на термограммах искусственно приготовленных эталонных смесей с разным содержанием отдельных бокситообразующих минералов (диаспор, гиббсит, каолинит, кварц) устанавливается мера площади теплового эффекта для каждого минерала в отдельности. Эталонные термограммы позволили строить калибровочные кривые в координатах: «величина площади пиков — содержание минерала в смеси в %». Подсчет величины площадей пиков на термограмме исследуемой пробы боксита позволяет по соответствующему калибровочному графику определять содержание отдельных минералов. Площади тепловых эффектов подсчитываются с помощью планметра, палетки Палицина или наложением исследуемых кривых нагретия на эталонные.

Если в состав боксита входят одновременно диаспор и бёмит, то определяется сумма их содержаний. Расхождение результатов количественного термического анализа с данными других методов не превышает 5%.

Необходимо помнить, что гетит является «мешающим» минералом при определении содержания гиббсита; хлорит и сидерит — при определении количества бёмита и диаспора.

Важное значение при изучении минерального состава бокситов в ВАМИ приобрел метод инфракрасной спектроскопии.

Иберг [152] показал, что степень вскрываемости (растворимости в щелочных растворах) бокситов, которая зависит от их минерального типа, является функцией силы водородных связей в гиббсите, бёмите и диаспоре, возрастающая от первого к последнему. Развивая это положение, Д. И. Цеховольская установила, что сила водородных связей каждого из указанных минералов колеблется в очень больших пределах. Применение метода ИК-спектроскопии позволяет также исследовать процессы превращения одних форм гидроокиси алюминия в другую:



а также является дополнительным методом при диагностике минералов и их количественном анализе.

В ВАМИ исследования проводятся на инфракрасном спектрофотометре И-20 в области спектра 400—4000 см⁻¹. Пробы готовятся в виде суспензий в парафиновом масле или в виде таблеток с бромистым калием.

Качественный анализ обычно производится сравнением спектров исследуемого вещества со спектрами предполагаемых минералов, которые имеются в специальных каталогах [150]. Количественный анализ основывается на измерении интенсивности полос поглощения в зависимости от концентрации вещества.

Вследствие тонкозернистости бокситообразующих минералов

и наличия в бокситах твердых растворов, полиминеральных агрегатов при изучении бокситов широко используется рентгеноструктурный анализ. В ВАМИ съемка рентгенограмм производится по методу вращения порошковых образцов (метод Дебая-Шерера). Расшифровка рентгенограмм производится или визуальным сравнением рентгенограмм образца и эталона, снятых в одинаковых условиях, или промером межплоскостных расстояний на негатоскопе линейкой со шкалой в ангстремах.

Методы гранулометрии бокситов совершенно не разработаны. Причиной этого является прежде всего «каменистость» бокситов, вследствие чего основные их разновидности не диспергируются в воде. Гранулометрический анализ бокситов не отражает надежно истинной величины зерен образующих их минералов вследствие невозможности дезинтегрировать обычно тесно агрегированные минералы. Существует много способов дезинтегрирования пород перед производством гранулометрического анализа. Наиболее распространенными являются механические способы, но применяется также химическое дезинтегрирование. При подготовке к анализу бокситов используется обычно механический способ, который представляет собой размачивание боксита в воде в течение 24—48 ч при встряхивании и осторожном помешивании. Некоторое улучшение и ускорение диспергирования достигается при кипячении исследуемого образца. Анализ производится на ситах стандартного набора (ГОСТ 3584—50) с размерами ячеек (в мм): 5,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,15; 0,105; 0,085; 0,063; 0,042. Гранулометрический анализ бокситов проводится для каменистых и рыхлых, а также глинистых разновидностей различными методами. В первых исследуется вещественный состав ситовых фракций размолотой руды.

Значительную трудность представляет количественный подсчет минералов бокситов. Принятые в минералогической практике методы, вследствие мелкозернистости бокситообразующих минералов, неприменимы. Наиболее простым, но неточным является пересчет химических анализов на минеральный состав, так как бокситообразующие минералы имеют сложный и непостоянный состав, который отличается от стехиометрического. Пересчет можно производить по молекулярным количествам, по молекулярным эквивалентам или по весовым процентам. Методом пересчета с большей степенью надежности можно определять в бокситах содержание карбонатов, сульфидов. Для количественной характеристики минерального состава бокситов должны использоваться несколько сопоставимых методов.

Количество минералов в бокситах подсчитывается при помощи фазового анализа (стандартного выщелачивания), рентгеноструктурным, термическим, инфракрасной спектрографии, разделением по удельным весам.

Фазовый анализ (стандартное выщелачивание) осуществляется в автоклавах емкостью 100 мл, помещенных на вращающ-

щейся крестовине в воздушном, водяном или масляном термостате, обработкой раствором едкого натра при α кауст.-1,87 в течение 30 мин при 105, 190 и 225°. Как указывалось выше, при этих температурах в раствор переходит соответственно окись алюминия из гиббсита, бёмита и диаспора. Зная количество окиси алюминия, входящей в состав этих минералов, несложно узнать их содержание в породе путем пересчета на гидроокись.

Количественное соотношение бёмита и диаспора с достаточной точностью определяется по рентгенограммам при условии наличия рентгенограмм специально приготовленных эталонных смесей этих минералов. Этот метод разработан в ВАМИ И. Л. Скрипко. Успешность применения рентгеновского метода обуславливается тщательностью приготовления таких смесей и строгим соблюдением постоянства условий съемки.

Использование операции обесцвечивания для количественных подсчетов содержаний железа по растворяемой части и гидроокиси алюминия по остатку не может быть рекомендовано, так как в раствор переходит часть окиси алюминия и карбонаты, а в остатке сохраняются нерастворимые в HCl минералы железа. Извлечение окиси железа в раствор HCl и в спирт, насыщенный хлористым водородом, в процентах к исходному содержанию этого окисла в бокситах составляет 85—99%, а в щавелевую кислоту — 55—65%. Одновременно в раствор переходит 10—25% окиси алюминия из бёмита, 20—25% из гиббсита, 1—5% из диаспора. На этом же основании ненадежны количественные подсчеты по весу минеральных фракций, полученных центрифугированием обесцвеченного боксита.

Применение для исследований бокситов электронного микроскопа оправдывает себя только при необходимости диагностики некоторых глинистых минералов, недостаточно четко выявляемых — микроскопией, окрашиванием, термографией.

Определение удельного веса бокситов производится пикнометрическим методом в толуоле, бензоле или сухом бензине. Операция осуществляется в термостатических условиях с колебанием температуры не более $\pm 0,5^\circ$. Для определения используется широкогорлый пикнометр с притертой пробкой*.

В течение последних лет в практике геологических работ применяется прибор «Боксит», обеспечивающий оперативную оценку содержания алюминия в породе с помощью альфа-активационного метода. Достоинство прибора заключается в быстроте выполняемых определений и в небольших габаритах установки, позволяющих использовать его в полевых условиях. Недостатком метода является низкая точность анализа.

* Можно рекомендовать методы иммерсионного определения удельного веса, позволяющие измерять константу в зерне размером менее 0,03 мм (см. «Дополнение» к книге Ларсена и Бермана «Определение прозрачных минералов под микроскопом». М., «Недра», 1965). *Прим. ред.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аншелес О. М. Микроскопическое исследование глин, песков и бокситов Череповецкой губернии. «Изв. Геол. Ком.», 1927, т. 46, № 2, с. 113—140.
2. Аншелес О. М., Влодавец Н. И. Стронциевый материал из тихвинских бокситов. — «Зап. Росс. Минер. о-ва», 1927, 4, 56; вып. 1, с. 53—60.
3. Архангельский А. Д. Типы бокситов СССР и их генезис. — В кн.: «Труды конфер. по генезису руд железа, марганца и алюминия». М.—Л., 1937, с. 365—511.
4. Безруков П. Л., Яншин А. Л. Юрские отложения и месторождения алюминиевых руд в Примугоджарских степях. — Труды ВИМС, 1937, вып. 110. Бокситы, т. 1, ч. 1, с. 75—162.
5. Белянкин Д. С. О кристаллическом глиноземе, безводном и водном и в природе и в технике. — «Труды Ин-та геол. наук АН СССР. Петрогр. серия», 1949, вып. 106, с. 1—9.
6. Белянкин Д. С., Бутузов В. П., Федотьев К. М. Об одной особенности кривой нагревания гидраргиллита. — «Пробл. сов. почвоведения», 1949, сб. № 15, с. 18—22.
7. Белянкин Д. С., Иванов Б. В., Лапин В. В. Материалы по минералогии уральских бокситов. — В кн.: «Труды конференции по генезису руд, железа, марганца и алюминия». М.—Л., 1937, с. 551—564.
8. Бенеславский С. И. Некоторые причины неполной выщелачиваемости гидрбситовых бокситов. — «Докл. АН СССР», 1954, т. 95, № 5, с. 1077—1080.
9. Бенеславский С. И. Основные вопросы образования минералов окиси и гидроокиси алюминия в бокситах. — «Труды ВАМИ», 1962, № 49, с. 5—21.
10. Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. М., Госгеолтехиздат, 1963, 170 с.
11. Бенеславский С. И., Цеховольская Д. И., Меренкова Б. М. Применение метода ИК-спектроскопии для изучения минералогического состава бокситов. — «Труды ВАМИ», Л., 1971, № 77, с. 174—179.
12. Берестнева З. Я., Каргин В. А., Константинопольская М. Б. Об образовании кристаллических алюмосиликатов. — «Колл. Журнал», 1957, т. XIX, № 2, с. 138—141.
13. Бобров Е. Т. Геохимические особенности поведения Al; Si; Fe и Ti в месторождениях бокситов Енисейского кряжа. М., «Наука», 1970, с. 127—135.
14. Бонштедт-Куплетская Э. М. Определение удельного веса минералов. М., «Наука», 1951.
15. Броневой В. А., Михайлов Б. М. К геохимии алюминия в зоне гипергенеза. Поведение алюминия в смешанных растворах (алюминий и кремний). — «Литология и полез. ископаемые», 1971, № 2, с. 39—52.
16. Бушинский Г. И. О генетических типах бокситов. — В кн. «Бокситы, их минералогия и генезис». М., 1958, с. 176—263.

17. Бушинский Г. И. К вопросу о генезисе бокситов. — В кн.: «Материалы к познанию геол. строения СССР», Новая серия, вып. 1946, 3(7), с. 5—24.

18. Бушинский Г. И., Тесрия А. Д. Архангельского о генезисе бокситов в свете современных данных. — В кн.: «Бокситы, их минералогия и генезис». М., 1958, с. 83—92.

19. Бушинский Г. И. Об условиях образования бокситов и о закономерностях размещения бокситовых месторождений. В кн.: «Закономерности размещения полезных ископаемых». М., 1958, т. 1, с. 426—461.

20. Бушинский Г. И. Геология бокситов. М., «Недра», 1971.

21. Бушинский Г. И. и Боголюбова Л. И. Конкреция фосфатизированного боксита из нижнеюрского угольного пласта в окрестностях г. Карпинска на Северном Урале. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1960, № 1, с. 49—55.

22. Василевский Б. Ф. О возрасте и происхождении корундов Южно-Уратинского хребта. — «Зап. Узб. отд. Всес. мин. о-ва», 1954, № 6, с. 83—90.

23. Веденеева Н. Е. и Викулова М. Ф. Метод исследования глинистых минералов с помощью красителей (спектрофотометрич. анализ). «Изд. Львов. ун-та», 1956, 95 с.

24. Великовская Е. М. Бокситы Северо-Восточного Казахстана (Акмолинский и прилегающие районы). «Труды Казахстан. базы АН» вып. 5, Большой Алтай, т. 2, с. 363—371.

25. Виноградов А. П. О причинах высокого содержания титана в бокситах (в связи с вопросом о генезисе бокситов). — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1957, № 4, с. 98—103.

26. Вишняков С. Г. Литологический очерк Тихвинского бокситоносного района. «Труды Геол. Управл.», 1940, вып. 21, с. 150.

27. Вишняков С. Г. История глиноземных минералов в бокситовых породах. — «Докл. АН СССР», новая серия, 1953, т. 88, № 3, с. 543—546.

28. Волков А. С. Н. Условия образования бокситов. — «Труды ин-та Геол. наук. АН Каз. ССР», 1959, вып. 2.

29. Вольф В. В., Пудовкина О. И. Кинетика накопления органических веществ в длительном непрерывном производстве глинозема по методу Байера. — «Легкие металлы», 1935, вып. 5.

30. Гаррелс Р. М. Некоторые значения свободной энергии, найденные на основании геологических соотношений. — В кн.: «Термодинамика геохим. процессов». М., Изд. Ин-та лит., 1960, с. 122—136.

31. Генезис бокситов. — «Труды совещания 12—17 апр. 1965 г.». М., «Наука», 1966, 277 с.

32. Гинзбург И. И. Некоторые физико-химические моменты в образовании месторождений бокситов. — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1942, № 4, с. 6—11.

33. Гинзбург И. И. Некоторые физико-химические моменты в образовании глин. — В кн.: «Исследование и использование глин». Изд. Львов. ун-та, 1958, с. 135—142.

34. Гинзбург И. М., Ручовишникова И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд. АН СССР, 1951.

35. Гладковский А. К., Гуткин Е. В. Геосиликатные девонские бокситовые фации на Урале и их металлогения. — «Тр. Ин-та геол. Уральск. фил. АН СССР», 1964, вып. 64, с. 65—95.

36. Гладковский А. К. Месторождения бокситов Петропавловского бассейна на Урале и их генезис. — В кн.: «Геология и полезные ископаемые Урала». М.—Л., 1947, вып. 1, с. 59—74.

37. Гладковский А. К., Храмцов В. Н. Разновидности сванбергита из железных руд и бокситов Курской магнитной аномалии. — «Минер. сб. Ин-та геол. и геохим. Уральск. фил. АН СССР», 1968, № 8, с. 110—112.

38. Гладковский А. К., Шарова А. К. К вопросу о минералогическом составе нижнемеловых бокситов СССР. — «Докл. АН СССР», т. 89, № 1, с. 151—154.

39. Гладковский А. К., Шарова А. К. Азиатская меловая бокситовая провинция. «Докл. АН СССР», 1953, т. 88, № 1, с. 137—140.
40. Гладковский А. К., Шарова А. К. Магнетит и маггемит в меловых осадочных бокситах западно-сибирских месторождений. — В кн.: «Вопросы геологии Азии», 1955, т. II, с. 239—244.
41. Гладковский А. К., Шарова А. К. О минералах, образовавшихся при выветривании бокситов Южноуральского бассейна, и их роли в геохимии бокситов. — «Изв. ВУЗов. Геология и разведка», 1960, № 7, с. 130—134.
42. Гладковский А. К., Шарова А. К. Сульфаты алюминия, стронция, кальция и магния, образовавшиеся при выветривании бокситов. — «Тр. Свердлов. горн. ин-та», 1960, вып. 35, с. 145—154.
43. Горецкий Ю. К. Некоторые черты генезиса и основные закономерности размещения бокситовых месторождений. — «Сов. геология», 1947, № 14—15, с. 11—28.
44. Горецкий Ю. К. Закономерности в размещении бокситовых месторождений и условия их образования. В кн.: «Бокситы, их минералогия и генезис». М., АН СССР, 1958, с. 93—119.
45. Горецкий Ю. К. Закономерности в размещении и условия образ. основных типов бокситовых месторождений. «Труды ВИМС», новая серия, 1960, вып. 5, 257 с.
46. Гуткин Е. Д. Диксит в бокситах Североуральского бассейна. — «Зап. Всесоюз. Мин. о-ва», 1958, серия 2, вып. 5, ч. 87, с. 614—617.
47. Гуткин Е. С. Гибсит в девонских бокситах Северного Урала. — «Зап. Всесоюз. Мин. о-ва», 1961, вып. 6, ч. 90, с. 748—749.
48. Гуткин Е. С. Галлий, скандий, ниобий и тантал в бокситах Североуральского бассейна. — «Литология и полезные ископаемые», 1970, № 3, с. 27—36.
49. Деревянкин В. А. Исследование процессов выщелачивания и композиции при производстве глинозема по способу Байера. Автореф. диссерт. на соиск. уч. ст. канд. т.н. «Уральск. фил. АН СССР, 1960.
50. Деревянкин В. А., Кузнецов С. И. Органические вещества бокситов. — «Труды Уральск. Политехн. ин-та», 1960, сб. 98, с. 99—105.
51. Ермолаев М. М. Применение термического анализа в целях повышения эффективности разведки бокситов. — «Информац. сборн. ВИТРА», 1957, № 3, с. 6—18.
52. Кальберг Э. А., Левандо Е. П. Об анальцим- и цеолитсодержащих породах из Северо-Онежского месторождения бокситов. — «Докл. АН СССР», 1962, т. 142, № 4, с. 919—921.
53. Камецкий С. П. Методы полевого химического определения бокситов. М., Госгеолтехиздат, 1957, 17 с.
54. Каржавин Н. А. Месторождение бокситов «Красная шапочка» в Карпинском районе Свердловской области. — «Изв. АН СССР, серия геол.», 1942, № 4, с. 12—34.
55. Ким Ю. И. Карстовые бокситы южной части Западно-Тургайского бокситоносного района. — Автореф. диссерт. на соиск. уч. ст. канд. г.-м. наук, Л., 1970, 24 с.
56. Коннов Л. П. Некоторые данные о современном выветривании мезозойских гумидно-континентальных бокситовых пород. — «Зап. Узбек. отд. В.М.О.», 1956, вып. 9, с. 87—88.
57. Коннов Л. П. Литологический очерк верхнетриасовых бокситоносных отложений в Южном Узбекистане. — «Изв. АН УзССР, сер. геол.», 1957, № 2, с. 33—41.
58. Коннов Л. П. Геология и генезис бокситов Средней Азии. М., «Недра», 1972, 287 с.
59. Континентальные перерывы и коры выветривания Сибири. «Тр. н.-и. ин-та геологии, геофиз. и минерал. сырья», СНИИГИМС, 1971, вып. 126, 187 с.
60. Копченова Е. В., Карюкина В. И. Полевые методы быстрого определения свободного глинозема в гиббситовых бокситах. — «Завод. лаборатория», 1945, № 4, с. 360—362.

61. Кузнецов С. И. Производство глинозема. Свердловск, Metallургиздат, 1956, 116 с.

62. Курнаков Н. С. Химический и термический анализ Тихвинских бокситовых пород. — В кн.: «Собрание избр. работ», 1938, т. 1, с. 386—416.

63. Лавренчук В. Н. Некоторые вопросы геохимии галлия в бокситах. — В кн.: «Генезис бокситов». М., «Наука», 1966, с. 57—82.

64. Лавров В. В. Морской палеоген зауральских равнин и его континентальные эквиваленты. Алма-Ата, Изд. АН КазССР, 1957, 117 с.

65. Левандо Е. П. Изотермы упругости пара бокситов Тихвинского м-ния. — «Изв. Лен. геол.-гидро-геодез. треста», 1934, № 4—5, с. 34—42.

66. Левандо Е. П. Геохимические исследования бокситов Подсосненского месторождения Тихвинского района. ВСЕГЕИ, 1940.

67. Левандо Е. П. Химико-минералогическая классификация гиббсит-бемитовых бокситов тихвинского типа. Доклад на Годичной сессии Ученого совета ВСЕГЕИ, «Материалы по литологии». ВСЕГЕИ, 1956, вып. 1, с. 116—129.

68. Левандо Е. П., Шапранова Н. И. К вопросу о содержании S_{org} в бокситах. — «Труды ВСЕГЕИ», 1968, т. 162, с. 110—113.

69. Лисицына Н. А., Пастухова М. В. О роли вторичных процессов в формировании платформенных бокситов. — «Труды Геол. ин-та АН СССР», 1964, вып. 103, с. 25—40.

70. Луканина М. И. Минералогический состав руд Соколовского и Одинокого месторождений Каменского района (Средн. Урал). В кн.: «Мат. по геол. рудн. м-ний, минер. и геохим.». М., Изд. АН СССР, 1959, с. 311—348.

71. Мазель В. А. Производство глинозема. Л.—М., Metallургиздат, 1950, 504 с.

72. Малявкин С. Ф. Курс нерудных месторождений. Ч. 1, ОНТИ. М.—Л.—Н., 1934, ч. 2.

73. Методы изучения осадочных пород. М., Госгеолтехиздат, 1957, т. I и II.

74. Мигдисов А. А., Борисенок Л. А. К геохимии галлия в гудиндном литогенезе. — «Геохимия», 1963, № 12, с. 1067—1081.

75. Михайлов Б. М. Некоторые вопросы геохимии древней коры выветривания. — В кн.: «Исследование и использование глин». Изд-во Львов. ун-та, 1957, с. 157—163.

76. Молдаванцев Е. Н. Бокситы Северного Урала и проблема их изучения. — «Труды ЦНИГРИ», 1934, вып. 24, 52 с.

77. Мусин Р. А. Генетические типы месторождений корундовых руд как разновидности глиноземных формаций. Ташкент, Изд. АН УзССР, 1957, 154 с.

78. Немова З. Н. Микроскопическое исследование бокситов Северного Урала. «Тр. петрогр. ин-та», 1934, № 6, с. 485—489.

79. Никитина А. П. Каолинизация и бемитизация в коре выветривания хлоритовых сланцев Яковлевского месторождения КМА. — В кн.: «Исследование и использование глин». Изд-во Львов. ун-та 1958, с. 199—206.

80. Никитина А. П. К вопросу о формировании и типах кор выветривания на породах кристаллического фундамента КМА. — В кн.: «Кора выветривания». М., изд-во АН СССР 1963, вып. 6, с. 102—124.

81. Никитина А. П., Сиротин В. И. О шамозитизации в латеритной коре выветривания и бокситах Белгородского района КМА. В кн.: «Кора выветривания». М., изд-во АН СССР 1967, вып. 8, с. 29—39.

82. Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М., «Мир», 1971.

83. Петров В. П. Основы учения о древних корах выветривания. М., «Недра», 1967.

84. Полянин В. М. Минералогия и генезис мезозойских бокситов восточного склона Урала. «Уч. Зап. Казанского ун-та», 1938, т. 98, кн. 5—6, с. 153—210.

85. Пуаре И. В. Основные черты состава и строения тихвинских бок-

ситов и методика изучения. — «Изв. Лен. геогидро-геодез. треста», 1935, № 2—3 (7—8), с. 69—71.

86. Рожкова Е. В. Минералогия и условия образования бобовых железно-алюминиевых руд. В кн.: «Труды конфер. по генезису руд железа, марганца, алюминия», М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937, с. 535—549.

87. Рожкова Е. В., Лямина А. Н. Бёмит из бокситов Южного Урала. «Сов. геология», 1948, сб. 29, с. 123—127.

88. Рожкова Е. В., Лямина А. Н. Диаспор из бокситовых месторождений СССР. «Труды ВИМС», вып. 2, новая серия, с. 29—36.

89. Рожкова Е. В., Соболева М. В. Химико-минералогическая классификация бокситов месторождений СССР. — «Сов. геология», 1948, сб. 29, с. 123—128.

90. Рожкова Е. В., Соболева М. В. Минералогия и условия образования бобовых железно-алюминиевых руд. — «Советская геология», 1948, сб. 29.

91. Рожкова Е. В., Соловьев Н. В. Экспериментальное изучение условий образования бобовых железно-алюминиевых руд. «Тр. ВИМС», 1936, т. 1, ч. 2, вып. III. Бокситы, с. 205—216.

92. Рожкова Е. В., Соловьев Н. В., Карюкина В. Н. Синтетические гидраты глинозема и их свойства. «Труды ВИМС», 1949, вып. 2 (новая серия), с. 3—28.

93. Ронов А. Б., Мигдисов А. А. Основные черты геохимии элементов — гидролизатов в процессах выветривания и осадонакопления. «Геохимия», 1965, № 2, с. 135—158.

94. Справочное руководство по петрографии осадочных пород Т. Гн П. Л. Гостоптехиздат, 1958.

95. Страхов Н. М. Железорудные фации и их аналоги в истории земли. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947, 266 с.

96. Страхов Н. М. О фациальных соотношениях между рассеянными содержаниями элементов и их рудными накоплениями в отложениях гумидных зон. — «Зап. Всес. мин. о-ва», 1957, ч. 86, вып. 2, с. 197—222.

97. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. I, II и III. М., Изд-во АН СССР, 1960.

98. Терентьева Н. Ф. О корунде из бокситов Казахстана. «Тр. ВИМС», вып. 2 (новая серия), 1950, с. 37—39.

99. Федоров Б. М. Условия залегания и генезис мезозойских бокситов Среднего Урала. — «Труды ВИМС», 1937, вып. 110. Бокситы, т. I, ч. 1, с. 11—74.

100. Хорошева Д. П. Байерит, бёмит, диаспор и корунд в бокситах Среднего Приднепровья. — «Литология и полезн. ископаемые», 1969, № 2, с. 41—50.

101. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре, М., Изд. АН СССР, 1955, 672 с.

102. Щукина Е. Н. Бокситы Енисейского кряжа. «Тр. ВИМС», 1936, вып. III. Бокситы, т. I, ч. 2.

103. Щербина В. В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза. «Геохимия», 1956, № 5, с. 54—60.

104. Яковлева М. Н. О геохимии алюминия, титана, железа и кремния в условиях сернокислого выветривания (в связи с вопросом о происхождении боксита). — В кн.: «Бокситы, их минералогия и генезис». М., 1958, с. 120—161.

105. Яковлева М. Н. Об аллитной коре выветривания во влажных субтропиках Закавказья. — В кн.: «Исследование и использование глин». Изд. Львов. ун-та, 1958, с. 209—228.

106. Adams J. A. S. and Richardson K. A. Thorium, uranium and zirconium concentrations in bauxite. — «Econ. Geology», 1958, V 55, No 8, p. 1653—1675.

107. Alexander L., Heston, Her V. The solubility of amorphous silica in water. Journ. Phys. Chim., 1954, v. 58.

108. Allen V. Mineral composition and origin of Missouri flint and diaspore clays. — Missouri Geol. Surv., 1935, v. 58, Biannual Rept. app. IV.
109. Allen V. Petrographic relations in some typical bauxite and diaspore deposits. — Bull. Geol. Soc. America, 1952, v. 63, pp. 649—688.
110. Bardossy G. The geochemistry of Hungarian bauxites. Acta Geologica, 1958, t. 5, f. 2, p. 1. f. 3—4.
111. Bardossy G. — Saigo Cs. Alumini in den Bauxitlagerstätten von Szöe, Ungarn. — Acta Geol. Acad. Sci. Hung., 1968, t. 12, c. 3—10.
112. Blanchin L., Implik B., Prette M. Modification de texture et de structure d'un gel de boemite au cours de sa déshydratation. — Compt. rend. Acad. Sci., 1951, t. 233, N 19.
113. Böhm G. Über Aluminium- und Eisenhydroxide. — Zeitschr. anorgan und allgem. Chem., 1925, v. 149, p. 203—216.
114. Bolter R., Weitz Y. Mineralogy and origin of the Mercer fireclay of North Central Pennsylvania. — Prob. of Clay and Later. Genesis, N—Un., 1952.
115. Bonifas M. Contribution a l'étude géochimique de l'altération latéritique. — Mem. Serv. Carte Geol. d'Alsace et Lorraine, 1959, N 17.
116. Brindley G. W. and Sutton W. H. An X-ray mineralogical study of some British Guiana bauxite deposits. — Econ. Geology, 1957, v. 52, No 4, p. 391—399.
117. Brückner W. The mantle rock (laterite) of the gold Coast and its origin. — Geol. Rundschau, 1955, t. 43, N 2.
118. Caillere S., Henin S., Pobeguïn Th. Présence d'un nouveau type de chlorite dans les «bauxite» de Saint Paul-de-Fenouille. (Pyrénées—Orientales). — Compt. rend. Acad. Sci., 1962, t. 254, N 9.
119. Caillère S., Pobeguïn Th. Sur les minéraux ferrifères des bauxites. — Compt. rend. Acad. Sci., 1961, t. 255, N 2, p. 288—290.
120. Caillère S., Pobeguïn Th. Boehmite et diaspore ferrifères dans une bauxite de Pereille (Ariège). — Compt. rend. Acad. Sci., 1962, t. 254, N 1, p. 137—139.
121. Caillère S., Pobeguïn Th. Problèmes de structures posés par la présence du fer dans les diaspores. — Compt. rend. Acad. Sci., 1966, t. 263, N 19, p. 1349—1351.
122. Caillère S. Les bauxites blanches. Rôle de la déferrification dans la genèse de certaines d'entre elles. Cas des bauxites «tigrées». — Travaux du com. intern. pour l'étude des bauxites, des oxydes et des hydroxydes d'aluminium. Zagreb, 1966, N 2.
123. Chang Yuan-Lung. The thermal reaction and the control of phase changes of kaolinite. — Scientia Sinica, 1957, v. 6, N 3.
124. Correns C. Über die Löslichkeit von Kieselsäuren in schwach sauren und alkalischen Lösungen. — Chem. der Erde, 1940, t. 13, N 1.
125. Correns C. Die chemische Verwitterung des Silikats. — Naturwissenschaft, 1940, 28.
126. Danse A. Genèse organo—chimique de la lateritisation et de l'argilisation dans les paysages lateritiques. — Bull. Service Geol. Congo Belge, 1959, N 9, 1.
127. Engelhardt W. Mineralogische Beschreibung eines mecklenburgischen Bodenprofils. — Chem. Erde, 1937, N 11.
128. Ervin G., Osborn E. The system $Al_2O_3-H_2O$. — Jour. Geol., 1951, v. 59, N 4.
129. Foose R. High alumina clays of Pennsylvania. — Econ. Geol., 1944, v. 39.
130. Frederickson A. Mode of occurrence of titanium and zirconium in laterites. — Amer. Mineralogist, 1943, v. 33, N 5—6.
131. Frederickson A. The genetic significance of Mineralogy. — Probl. of Clay and Laterite Genesis, 1952, N 4, p. 1—11.
132. Fridel M. Production du corindon et du diaspore par voie humide en liqueur alcaline. — Bull. Soc. France Miner et cristal., 1891, v. 14, p. 7—10.

133. Gardner L. A chemical model for the origin of gibbsite from kaolinite. — Amer. Mineral., 1970, v. 55, N 7—8, p. 1380—1389.
134. Gedeon T. Гантский алюминит (вебстерит). — Acta geol. Acad. Sci. Hung., 1955, v. 3, N 1—3, p. 27—43.
135. Gedeon T. Bayerite in Hungarian bauxite. — Acta geol. Acad. Sci., Hung., 1956, v. 4, N 1.
136. Goldich S., Bergquist H. Aluminous lateritic soil of the Sierra de Bahoruco Area Dominican Republic, W. Bull. U.S. Geol. Survey, 1947, N 953, p. 53—84.
137. Goldich S., Bergquist H. Aluminous lateritic soil of the Republic of Haiti, N. Y. Bull. U. S. Geol. Survey, 1948, N 954, p. 63—109.
138. Goldman M., Tracey Y. Relation of bauxite and kaolin in the Arkansas bauxite deposits. — Econ. Geol., 1946, v. 36.
139. Gordon M., Murata K. Minor elements in Arkansas bauxite. Econ. Geol., 1952, v. 47, N 2, p. 169—179.
140. Grubb P. Critical factors in the genesis extent and grade of some residual bauxite deposits. — Econ. Geol., 1963, v. 58, N 8, p. 1267—1277.
141. Grubb P. Mineralogy geochemistry and genesis of the bauxite deposits on the Gove and Mitchell Plateaux, Northern Australia. — Mineral repository, 1970, v. 5, N 3, p. 248—272.
142. Gutcin E. Значение лития для выяснения условий формирования и изменения бокситов. — Ann. Inst. Geol. publici Hungarici, 1970, v. 54, N 3, p. 411—420.
143. Haberfelner E. Zur Genesis der Bauxite in den Alpen und Dinariden. Berg- u. Hüttenmänn. Monatshefte, 1951, v. IV, N 4, p. 62—69.
144. Harder H., Fleming W. Experimente zur «Ausfällung» der Kieselsäure Geochimica et Cosmochimica. 1965. Acta, v. 29, N 2.
145. Hartman J. Origin of heavy minerals in Jamaican bauxite. — Geol. and Bull. of the Soc. of Econ. Geologists, 1955, v. 50, N 7, p. 11—22.
146. Harrison S., John B. The katamorphism of igneous rocks under humid tropical conditions. — Imp. Bur. Soil Sci, 1933, p. 1—19.
147. Herrman E., Maric S. Physicochemical regularity and relation of minerals in Jugoslav red bauxites. — Arhiv Kemiju, 1954, v. 26, N 3, p. 133—151.
148. Hill V. G. The mineralogy and genesis of the bauxite deposits of Jamaica, B.W.J.—Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, N 7—8, p. 676—688.
149. Hill V. G. Jamaica's scientific research council. Its role in the development of a mineral industry programme (Working paper for United Nations Conference. . .). Geneva, 1962.
150. Horst Moenke. Mineral Spectren. Akademie Verlag, Berlin, 1966.
151. Humbert R. The genesis of laterite. Soil Sci. 1948, v. 65, N 4, p. 281—290.
152. Iberg R. Zur Kenntnis von Böhmit und Diaspor im Bauxite. — Chimia, 1957, N 11, N 1, p. 13—16.
153. Ilcenko V. Bauxites de Poço de Caldas, estado de Minas Gerais. Boletim Agricultura, Brazil, 1956, v. 5, N 7—8, p. 7—46.
154. Jonas K. Szintetikus alumogothitek előállítása és vizsgálata. Veszprémi Vegyipari Egyetem. Alt és szervetlen Kémia Tauszek, 1968. Bericht.
155. Jonas K., Solymor K. The study of the isomorphous substitution by thermoanalytical method on synthetic alumo-goethite moder. — Analyt. Conf. Budapest, 1970.
156. Ivecovic H. On the genesis of bauxites. — Bull. internat. Acad. Yougosl. Sci. et beaux arts, 1954, 12.
157. Karsulin M. Studije o boksitima. — Rad. Yugošlav, Akad. I, 1949, N 276, p. 125—138. II, 1953, N 292, p. 83—38.
158. Karsulin M. O genezi alumo-silikata u boksitima. — Glasnik hemig. drustva, 1953, t. 18, N 6—7, p.p. 461—468.
159. Keller W. Observations on the origin of Missouri highalumina clays. — Prob. of Clay a. Laterite Genesis, N 16, 1952.

160. Kennedy G. Phase relations in the system $Al_2O_3-H_2O$ at high temperatures and pressures.—*Amer. J. Sci.*, 1959, v. 257, N 8, p. 563—573.
161. Kersen van Y. Bauxite deposits in Suriname and Demerara (British Guiana). *Doct. diss.*, Leiden, 1955.
162. Keyser W. Boehmite and diasporite in the Bauxite. *Bull. Acad. roy. Sc. col.*, Belge, 1959, N 5.
163. King W. R. *Geomorphologia do Brasil Oriental*, *Rev. Bras. Geog.*, 1957, N 18, p. 147—265.
164. Kiskyras D. Die mineralogische Zusammensetzung der griechischen Bauxite in Abhängigkeit von der Tektonik.—*Neues Jahrb. Miner. Abhandl.*, 1960, v. 94, N 1, p. 662—680.
165. Kersen van Y. Bauxite deposits in Suriname and Demerara (British Guiana). *Doct. Diss.*, Leiden, 1955.
166. Lagoche M. Synthèse de la boehmite, de la kaolinite et de la muscovite par altération de l'albite par l'eau à 200°C en présence de gaz carbonique.—*Bull. Groupe Franc., argiles*, 1966, t. 17, N 12, p. 71—79.
167. Lagoche M., Wyart J., Sabatier G. Mécanisme de la dissolution des feldspaths alcalins dans l'eau, pure ou chargée de CO_2 à 200°.—*Compt. rend. Acad. Sci.*, 1961, 253, 21, p. 2019—2020, p. 2296—2299.
168. Lapparent J. De la teneur du titane dans les bauxites.—*Compt. rend. Sci. Acad. Sci.*, 1930, N 22, p. 1312—4.
169. Lapparent J. Les étapes du métamorphisme des émeris de Samos.—*Compt. rend. Acad. Sci.*, 1935, v. 201, N 2, p. 154—157.
170. Lapparent J. Raisons géologiques de la formation des trois hydroxydes d'aluminium naturelles.—*Congr. Internat. Min. met., Geol. appl.*, VII, *Sect. Geol.*, 1936, N 6.
171. Lapparent J. Alumine hydrates des bauxites.—*Compt. rend. Sci. Acad. sci.*, 1927, v. 184.
172. Lapparent J. La texture des bauxites et leur origine.—*Compt. rend. sci. Acad. sci.*, 1927, v. 185.
173. Lapparent J. De la teneur du titane dans les bauxites.—*Compt. rend. sci. Acad. sci.*, 1930, N 2.
174. Lapparent J. Les minéraux des bauxites françaises.—*Bull. Soc. Franc. mineral.*, 1930, t. 53, N 1—6.
175. Lapparent J. Emeris et bauxites de la Grèce.—*Compt. rend. Acad. Sci. Paris*, 1933, v. 197.
176. Lapparent J. Composition minéralogique, structure et origine des émeris de Turquie.—*Compt. rend. Acad. Sci. Paris*, 1946, v. 223.
177. Lapparent A. Position et âge des bauxites du Pays de Fenouillet (Pyrénées Orient).—*Compt. rend. Acad. Sci. Paris*, 1949, v. 229, N 18.
178. Laubengayer A. W., Weisz R. S. A. A hydrothermal study of equilibria in the system alumina—water.—*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1943, v. 65, p. 247—250.
179. Lodding W. Vermicular gibbsite in the pensanken of New Jersey.—*Amer. Mineralogist*, 1960, v. 45, N 1—2, p. 228—229.
180. Loughnan F. C., Bauliss P. The mineralogy of the bauxite deposits near Weipa, Queensland.—*Amer. Mineralogist*, 1961, v. 46, N 1—2, p. 209—217.
181. Lukovic S., Tiksoba. On the mineralogy, petrology and genesis of kaolinbauxites with special reference to the white bauxites of Montenegro. (Crua Gora). *Zagreb*, 1966, N 2.
182. Magistad O. The aluminium content of the soil solution and its relation to soil reaction and plant growth.—*Soil Sci.*, 1925, N 20.
183. Maksimovic Z. Distribution of trace elements in bauxite deposits of Herzegovina, Yugoslavia.—*Trav. com. intern. pour l'étude des bauxites des oxydes et des hydroxydes d'aluminium*, *Zagreb. Acad. Yougosl. Sci. arta*, 1968, N 5, p. 63—70.
184. Naray-Szabo I., Peter E. Nachweis von Nordstrandit und Bayerit in ungarischen Ziegeltonen.—*Acta geologica. Budapest*, 1967, 11, 4.

185. Noll W. Über die Bildungsbedingungen von Kaolin, Montmorillonit, Sericit, Pyrophyllit und Analcim. — *Miner. Petr., Mitt.*, 1936, p. 48, p. 210—247.
186. Pedro G. Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. — Thèses présentées la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. Serie 4164, N d'ordre 5015, 1964, p. 344.
187. Pedro G. Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération des roches superficielles (cycle, aluminosilicique). — *Compt. rend. Acad. sci.*, 1966, v. D 262, N 17, p. 1828—1831.
188. Pedro G., Lubin I. C. Sur l'évolution de gels aluminosiliciques en milieu lessivé: inférence de la nature des agents d'altération sur l'édification de boehmite ou de gibbsite au sein des produits éluviaux. — *Compt. rend. Acad. Sci., Paris.* 1968, v. D 266, N 6, p. 551—554.
189. Roy R., Osborn E. The system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — *Amer. Miner.*, 1954, v. 39, N 11—12.
190. Schellmann W. Experimentelle Untersuchungen über die Sedimentäre Bildung von Goethit und Hämatit. — *Chemie der Erde*, 1959, v. 20, N 2.
191. Solumar K. Über die Rolle des TiO_2 — Gehaltes der Bauxite bei der Tonerdeerzeugung nach Bauer. *Freiberger Forschungst.*, 1969, N 138, p. 47—59.
192. Stremme H. Über Fällungen der gemengten Gele von Tonerde und Kieselsäure und deren Berichungen zu allophan, Halloysit und Montmorillonit. — *Cbl. Min.*, 1908.
193. Tucan Fr. Beitrag zur mineralischen und chemischen Kenntnis der Bauxite aus Lika. — *Bull. Inter. Acad. Yougoslave Sci. Zagreb*, 1934, I. XXVIII, p. 5—18.
194. Vadasz E. Bauxit e's terra rossa. — *Acta Geol. Acad. Sci., Hung.*, 1956, v. 4, N 2, p. 115—119.
195. Valetton I. Zur la genèse des gisements de bauxite du Sud — Est de la France. — *Bull. Soc. geol. France*, 1966, N 7, p. 685—701.
196. Valetton I. Zur Petrographie der Bauxitlagerstätten auf der «Charnochite — Suite» in Salemstrikt und in den Nilgire — Hills südendien. — *Mineral Deposita*, 1968, I. 3, N 1, p. 34—47.
197. Valetton I. Bauxites. — Elsevier Publishing Company Amsterdam, London, New-York, 1972.
198. Wall I., Wolfenden E., Beart E. Nordstrandite in Soil from West Sarawak, Borneo. — *Nature*, 1962, v. 196, N 4851.
199. Watson T. A preliminary report, on the Bauxite deposits of Georgia. *Sei. Geol. Survey, Bull.*, 1904, N 11, p. 1—165.
200. Webber B. Bauxitization in the Pocos de Caldas district, Brasil. — *Mining Engineering*, 1959, v. 11, N 8.
201. Wolfenden E. Bauxite in Sarawak. — *Econ. Geol.*, 1961, v. 56, N 5, p. 972—981.
202. Wolfenden E. Geochemical behaviour of trace elements during bauxite formation in Sarawak, Malaysia. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, v. 29, N 9, p. 1051—1062.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От научных редакторов	3
Предисловие автора ко 2-му изданию	4
Глава I. Бокситы — важнейшее сырье алюминиевой промышленности	5
Глава II. Текстурные, структурные особенности и гранулярный состав бокситов	15
Глава III. Описание минералов бокситов	19
Минералы глинозема	19
Кремнеземсодержащие минералы	56
Железосодержащие минералы	60
Титансодержащие минералы	68
Кальцийсодержащие минералы	75
Серосодержащие минералы	78
Фосфорсодержащие минералы	82
Минералы, содержащие щелочи	87
Малые примеси в бокситах	87
Органические вещества	94
Глава IV. Минеральный состав бокситов СССР	96
Северо-Западная карбоновая бёмитовая провинция	98
Северо-Уральская девонская бокситовая провинция	100
Белгородская бокситовая провинция	104
Северо-Казахстанская верхнемезозойско-нижнетретичная гиббситовая провинция	105
Центрально-Сибирская верхнемезозойско-нижнетретичная гиббситовая провинция	107
Западно-Сибирская верхнемезозойская гиббситовая область	108
Салаирская диаспоровая область	108
Восточно-Саянская бокситоносная субпровинция	109
Украинская бокситоносная гиббситовая область	109
Среднеазиатская бокситоносная область	110
Глава V. Условия минералообразования в бокситах	111
Первичное минералообразование	111
Минералообразование при вторичных изменениях бокситов	127
Минералообразование в перетолженных бокситах	138
Минералообразование при современном выветривании бокситов	139
Минералообразование в процессе метаморфизма бокситов	141
Глава VI. Промышленно-минеральная классификация бокситов	145
Глава VII. Методика изучения бокситов	149
Список литературы	159

Сергей Иванович Бенеславский

МИНЕРАЛОГИЯ БОКСИТОВ

(Критерии оценки качества и технологических свойств бокситовых руд по их вещественному составу)

Издание 2-е, переработанное и дополненное

Редактор издательства *М. Д. Мирзоева*

Техн. редакторы *А. Г. Иванова, В. В. Максимова*

Корректор *М. П. Курылева*

Сдано в набор 26/IV 1973 г.	Подписано в печать 8/1 1974 г.	Т-01309
Формат 60×90 ^{1/16}	Бумага № 1 Печ. л. 10,5 Уч.-изд. л. 11,31	Тираж 2300 экз.
Заказ № 257/4527-1	Цена 1 р. 13 к.	

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19
 Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете
 Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
 109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.

1 р. 13 к.

905

НЕДРА 1974

