

**ОСОБЕННОСТИ
МИНЕРАЛОВ
ОКИСИ
И ГИДРООКИСИ
ЖЕЛЕЗА
В БОКСИТАХ**

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

ОСОБЕННОСТИ
МИНЕРАЛОВ
ОКИСИ
И ГИДРООКИСИ
ЖЕЛЕЗА
В БОКСИТАХ



МОСКВА
"НЕДРА"
1981



3677

Особенности минералов окиси и гидроокиси железа в бокситах/ М-во геологии СССР, Всесоюз. науч.-исслед. ин-т минер. сырья. М., Недра, 1981. 89 с.

Предложены новые калибровочные графики, позволяющие оценить в минералах степень изоморфного замещения железа алюминием. Проведен анализ поведения минералов железа при переработке бокситов. Рекомендовано учитывать при разведке месторождений и подсчете запасов бокситов особенности и соотношение Al-гетита и Al-гематита в рудах, что позволяет охарактеризовать степень их вскрываемости и установить причины недоизвлечения глинозема при переработке бокситов.

Книга рассчитана на геологов, технологов и обогащателей, занимающихся бокситовым сырьем.

Табл. 15, ил. 37, список лит. — 53 назв.

Работа подготовлена *М.В. Пастуховой*

Выпущено по заказу Всесоюзного научно-исследовательского института минерального сырья

1904020000 — 498
О 043 (01) — 81 — Заказное

© Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС), 1981

ВВЕДЕНИЕ

Высокие темпы развития производства алюминия в СССР и за рубежом требуют непрерывного расширения сырьевой базы глиноземной промышленности. Главным сырьем для производства глинозема продолжают оставаться бокситы, а основным процессом их переработки — способ Байера. Общие мировые ресурсы бокситов оцениваются в настоящее время в 38 млрд.т, из них на долю разведанных и разрабатываемых месторождений в капиталистических и развивающихся странах приходится более 12 млрд.т (J. Lotze, 1978 г.). Ежегодно в этих странах добывается более 80 млн.т бокситов. Производство алюминия в 1978 г. превысило 14,5 млн.т.

Исключительно высокие темпы роста потребления алюминия в мире, требующие непрерывного увеличения выпуска глинозема и добычи бокситов, не могут не привести в ближайшие десятилетия к истощению запасов высокосортовых и более дешевых по цене бокситов (J. Lotze, 1978 г.; М. Солнцев, 1979 г.). В этой связи встает задача вовлечения в переработку низкомолекулярного высокожелезистого бокситового сырья, что усложняет процесс переработки бокситов, снижает экономичность глиноземного производства. В последние годы в разных странах мира началась разработка и усовершенствование технологии получения глинозема из низкосортных высокожелезистых бокситов, проводятся исследования влияния соединений трехвалентного железа на основные передельные глиноземного производства, процессов взаимодействия минералов железа с другими компонентами байеровского и других процессов получения глинозема. Целью таких работ являются поиски путей снижения вредного влияния соединений железа на технологический процесс [10, 45, 20, 21].

В Советском Союзе глинозем также приходится получать из низкокачественных бокситов, доля которых в 1970 г. в производстве составляла 44 % (Н.С. Мальц, М.И. Зайцев, 1978 г.). Кроме того, повышение эффективности использования бокситов требует комплексного подхода к их переработке и, в частности, к утилизации высокожелезистых отходов глиноземного производства — красных шламов, для получения из них стали, чугуна, строительных материалов. Работы в этом направлении интенсивно ведутся. Указанные важные хозяйственные задачи могут быть решены не только путем совершенствования технологических процессов, их модернизации и интенсификации, но и путем исследования специфических особенностей минералов алюминия и железа, входящих в состав тех или иных бокситов, обуславливающих их поведение в процессах переработки.

Содержание минералов окиси и гидроокиси железа в бокситах колеблется от нескольких до 25 %, достигая 30—40 % в отдельных разностях, представляющих собой алюможелезняки. Так, в большин-

стве перерабатываемых в Европе бокситов среднее содержание Fe_2O_3 составляет 15 %. В отдельных странах содержание Fe_2O_3 в бокситах, поступающих на глиноземные заводы, значительно выше: во Франции — 20–25 %, в Греции — 23–31 %, Венгрии — 18–24 %, Югославии — 15–22 %; австралийские бокситы содержат от 15 до 40 % Fe_2O_3 . В СССР перерабатываются высокожелезистые бокситы с содержанием Fe_2O_3 20–24 %. Средние содержания Fe_2O_3 в бокситах североказахстанских месторождений составляют 15–16 %, тихвинских — 17–18 %. Содержание Fe_2O_3 в среднетиманских бокситах колеблется от 2 до 29 %, в чадобецких — от 4 до 35 %.

Перед отечественной глиноземной промышленностью стоит задача переработки низкосортных бокситов с высоким (до 25 % и выше) содержанием окиси железа. В связи с этим предполагается применение различных вариантов классического способа Байера в сочетании с процессом спекания, байер-гидрохимического способы и др. [10]. Все это требует глубокого изучения вещества бокситов и в первую очередь особенностей минералов окиси и гидроокиси железа, вредное влияние которых сказывается на протяжении всего технологического байеровского процесса.

В последние годы установлено, что соединения железа являются не только балластной примесью, их особенности (изоморфизм $Fe - Al$) влияют на полноту вскрытия Al_2O_3 боксита при переработке, в определенных условиях гидрохимических переделов глиноземного производства они взаимодействуют со щелочными и алюминатными растворами, образуя в сочетании с SiO_2 и CaO ряд химических соединений [10]. Вредное влияние окиси железа в бокситах, по данным И. Рефи и А. Надь (I. Réfi, A. Nady, 1970 г.), состоит в том, что она увеличивает расходы на перевозку руды, увеличивает количество воды, необходимой для промывки красного железистого шлама, повышает расход электроэнергии и тепловой энергии, расход сырья и энергии для очистки алюминатного раствора, ухудшает качество глинозема, создает проблему складирования красных шламов. По данным этих исследователей, при производстве глинозема увеличение содержания окиси железа на 1 % ведет к увеличению затрат в размере ~ 0,8 руб. за 1 т. В некоторых странах по этой причине при установлении цен на бокситы учитывают и содержание в них Fe_2O_3 .

По мнению К. Шоймара, Ж. Матиаши и Б. Тотха [45], окислы и гидроокислы железа влияют и на технологию, и на извлечение Al_2O_3 , и на отделение и промывку красного шлама, т. е. влияют и на потери щелочи. Поведение минералов окиси и гидроокиси Fe -гематита и гетита при осаждении и промывке шламов лимитирует всю "линейную мощность" производства глиноземных заводов. Из двух минералов железа более благоприятной фазой считается гематит, невыгодной фазой являются гидроокись Fe -гетит, остальные минералы, например лепидокрокит, маггемит, чрезвычайно редки в бокситах. При переработке гетитовых бокситов извлечение Al_2O_3 понижается относительно рассчитанного теоретически за счет алюминия, изоморфно входящего в кристаллическую структуру гетита. Al -гетит имеет формулу

$\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}(\text{OH})$, где x меняется от 0 до 0,33. Извлечение Al_2O_3 из бокситов, содержащих Al-гетиты с высокими степенями замещения, может уменьшиться, таким образом, на 2—4,5 %. Присутствие гетита, особенно Al-гетита — минерала, отличающегося чрезвычайной дисперсностью и большой удельной поверхностью, неблагоприятно сказывается на осаждении шлама и ведет к потере щелочи.

На недоизвлечение Al_2O_3 при переработке бокситов оказывает влияние не только Al-гетит, но и Al-гематит, который при этом как-то не учитывают по той причине, что бытует мнение, что в гематите степень замещения Fe — Al или невелика, или изоморфное замещение Fe — Al не имеет места. Как показали проведенные исследования гематитов из многих месторождений бокситов, количество Al, изоморфно входящего в кристаллическую структуру гематита, достигает 16—18 мол. %, что обуславливает потерю глинозема на боксит в целом, учитывая высокие (порядка 1,5—3,5 % Al_2O_3 и более) содержания гематита в бокситах.

Большой опыт по устранению вредного влияния минералов окиси и гидроокиси Fe имеют специалисты глиноземных заводов Ямайки, где в железистых бокситах содержание Fe_2O_3 составляет, как правило, 12—20 % [20, 21]. Неблагоприятное влияние минералогических особенностей гематита и гетита на экономику технологического процесса переработки ямайских руд и получения Al_2O_3 состоит: 1) в потере "изоморфного" Al с гетитом в шламах; 2) в зависимости скорости осаждения шламов от соотношения гетит/гематит в руде; 3) в сорбировании щелочи на поверхности Fe-минералов, что влечет за собой необходимость многократной промывки шламов для освобождения сорбированной NaOH. В бокситах Ямайки в Al-гетите заключено около 5 % всего Al_2O_3 в руде.

Многочисленные работы венгерских и американских специалистов, широко рекламирующие способы извлечения Al, изоморфно входящего в Al-гетиты, в рамках производства глинозема по способу Байера (при t° не $> 240^\circ \text{C}$), на самом деле этой проблемы пока не решили.

С. Дэвис [24] приводит интересные расчеты, которые показывают экономическое значение алюминия, присутствующего в виде изоморфной примеси в Al-гетите. Так, если взять залежь бокситов с запасом в 10 млн. т, в которых 45 % извлекаемого Al_2O_3 и 3 % Al_2O_3 в Al-гетите, и допустить, что эффективность глиноземного завода 95 %, а цена 1 т глинозема 150 долл. (на 1976 г.), то можно подсчитать стоимость того глинозема, который будет извлечен в процессе переработки. Итак, стоимость всего Al_2O_3 (теоретически вычисленного только с учетом потерь гидроалюмосиликата натрия — ГАСН) будет составлять 684 млн. долл., а практически извлеченного — 640 млн. долл., т. е. потеря Al_2O_3 с Al-гетитом в красных шламах обойдется в 44 млн. долл. (31,64 млн. руб.) на каждые 10 млн. т запасов.

В этой связи возникают следующие задачи: 1) искать пути для извлечения "изоморфного" Al_2O_3 из гетита (иначе потери оказываются очень большими);

2) при разведке месторождений оконтуривать руды с высоким содержанием Al-гетита и не отбирать их при добыче (как это делают на месторождениях Ямайки);

3) для экономической оценки бокситовых руд найти простые и доступные методы идентификации Al-гетита и Al-гематита.

Экономическая значимость соотношения гетит/гематит в бокситовых рудах обусловлена тем, что в ряду Al-гетит → гетит → гематит наибольшей величиной удельной поверхности обладают Al-гетиты, а это оказывает вредное влияние на скорость осаждения шламов. Чтобы ускорить осаждение, приходится применять большие количества флокулянтов (пшеница, сорго, синтетические продукты), что требует крупных годовых затрат (по С. Дэвису, для бокситов Ямайки 5 млн. долл/год, т. е. 3,5 млн. руб.).

Если в высокотемпературном байеровском способе (t° 205—250° C) и имеется надежда перевести Al-гетит в гематит (вероятнее всего, в Al-гематит!) и улучшить скорость осаждения шламов, то при переработке гиббситовых бокситов при температурах 105—107° или 135—140° C перехода гетита в гематит не происходит. Таким образом, при переработке гетит-гиббситовых бокситов проблема осаждения шламов остается важнейшей.

Наконец, минералы Fe являются одной из причин потери щелочи из-за ее сорбции на поверхности гетита и гематита и особенно наиболее тонкодисперсных Al-гетита и Al-гематита. Для сокращения потерь щелочи со шламами требуется их многократная промывка, и чем более тонкодисперсны Fe-минералы, тем больше требуется промывных стадий. Так, для бокситов Ямайки, где Al-гетит и гематит чрезвычайно мелки, необходимо семь-восемь стадий промывки. Это влечет за собой увеличение расхода воды, капитальных вложений, необходимых для создания промывных приспособлений. После каждой стадии промывки возникает проблема увеличения скорости осаждения шлама. Из всего этого следует еще один вывод: при промышленной оценке бокситов необходимы сведения не только о типе минералов окиси и гидроокиси железа, степени их изоморфного замещения алюминием, но также и о размере частиц (кристаллитов) этих минералов. Только располагая данными об особенностях минералов, можно заранее правильно оценить причины и количество потерь Al_2O_3 и щелочи при переработке бокситов и представить себе характер поведения красных шламов при их сгущении и отделении от алюминатных растворов.

Как показал анализ отечественных литературных источников по вопросам переработки и оценки бокситового сырья, поведение соединений железа в процессах глиноземного производства, а также влияние их особенностей на технологию получения глинозема изучены пока недостаточно. Это объясняется тем, что плохо изучены сами минералы железа. В опытах, моделирующих различные процессы переработки бокситов, используют часто минералы, в природных бокситах или отсутствующие, или встречающиеся в незначительных количествах. Речь идет о гидрогематитах, гидрогетитах, лимонитах,

гематогелях, аморфных гидроокислах железа и их синтетических аналогах [10, 8]. Гидратированные формы минералов железа для бокситов не характерны, а доля аморфных гидроокислов Fe в большинстве бокситов незначительна. Поведение же основных минералов Fe бокситов — Al-гетита и Al-гематита в процессах переработки изучено слабо.

Поведение минералов Fe в технологических процессах сводится в целом ряде работ (М.Ф. Компаниец, 1958 г., 1959 г.; А.И. Лайнер, 1961 г.; А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер, 1978 г.) к деградации несуществующего гидрогематита $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, к обезвоживанию лимонита (!) при автоклавном выщелачивании и его повторном набухании при отстаивании и промывке красных шламов. По мнению М.Ф. Компаниец (1958 г.), для сгущения красного шлама выгоднее иметь тонкодисперсный плохо окристаллизованный гематит, который агрегирует лучше и оседает скорее, чем шламы из кристаллических частиц гематита. Пределы этой тонкодисперсности не устанавливаются исследователями, а ведь в бокситах гематит всегда тонкодисперсен и имеет размер $< 10^{-7}$ м, хотя сейчас известно, что в одном и том же боксите присутствует гематит с $4 \cdot 10^{-8}$ м $\leq d < 10^{-7}$ м и с $d < 4 \cdot 10^{-8}$ м и $< 2 \cdot 10^{-8}$ м и даже $< 8 \cdot 10^{-9} - 10^{-8}$ м. Венгерские специалисты, наоборот считают, что надо стараться "укрупнить" тонкодисперсный гематит, попытаться в процессе выщелачивания перевести его в более крупнокристаллический, хорошо окристаллизованный путем добавок ионов Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} при $230^\circ C$ (венгерский патент № 169643).

Некоторые исследователи отмечают в щелочи дальнейшее измельчение природных агрегатов на более мелкие частицы [8]. Собственно и в работе А.И. Лайнера (1961), и С.И. Кузнецова и В.А. Деревянкина [8], посвященных процессу переработки бокситов на глинозем, роль минералов Fe освещена с позиций работ М.Ф. Компаниец (1958 г., 1959 г.). Исключение представляет мнение А.И. Лайнера о том, что тонкодисперсный гематит ускоряет разложение, алюминатных растворов, поглощая ОН-ионы из раствора, что снижает их стойкость. О поглощении (сорбции) щелочи из крепких ее растворов (~ 300 г/л Na_2O) при $t^\circ > 200^\circ$ окисью Fe высказывались ранее А.И. Беляев и М.А. Коленкова (1957 г.).

Как можно видеть, ни в одной из фундаментальных работ, посвященных получению глинозема по способу Байера, не рассмотрен серьезно вопрос о значении состава минералов окиси и гидроокиси Fe в бокситах, не принимается во внимание возможность наличия в них до 5 % Al_2O_3 в виде изоморфной примеси. Впервые этот факт был установлен в СССР в 1957 г. С.И. Бенеславским [1]. Однако в более поздних работах других исследователей (Л.П. Ни, М.М. Гольдман, Т.В. Соленко, 1971 г.; Л.В. Бунчук, 1969 г.) о роли окисных соединений железа в процессах получения глинозема гидрохимическим способом не приводится достаточно серьезных данных по минералам окиси и гидроокиси железа бокситов. Попыты по моделированию поведения минералов Fe в технологическом процессе

проводились с синтезированными, а не природными минералами. Получаемые в результате опытов фазы, моделирующие красные шламы — гематит, гидрогранаты, — никак не освещены с точки зрения содержания в них алюминия. А как показали исследования (П.В. Ящунин, Н.И. Еремин, О.И. Аракелян, 1968 г.), эти фазы тоже содержат Al, т. е. являются причинами недоизвлечения Al_2O_3 при переработке бокситов.

Следует отметить, что характерные особенности минералов окиси и гидроокиси Fe в бокситах СССР оценены недостаточно. Это отразилось на работах, посвященных установлению природы потерь глинозема и щелочей при переработке бокситов, а также при расчетах извлечения глинозема в процессе Байера [4]. Потери щелочи и недоизвлечение глинозема связываются обычно только с возникновением гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) или гидрогранатов, "недорастворением" части каолинита, гиббсита, растворением кварца, а алюминий, входящий в Al-гетит и Al-гематит, не учитывается.

По всей вероятности, в СССР причину недооценки Al_2O_3 , связанного с минералами окиси и гидроокиси Fe, следует искать в отсутствии в отечественной литературе описания доступных методических приемов изучения этих минералов. Надо сказать, что венгерские специалисты К. Йонас, К. Шоймар [25] и минералоги Ямайки и США С. Дэвис [20, 21], Г. Сэбистон [39], В.Кинг [29] очень интенсивно пропагандируют эти методы. И хотя впервые, как уже говорилось, вопрос об изоморфизме Fe — Al в минералах окиси и гидроокиси Fe и Al в бокситах и связанных с ними потерях глинозема при переработке был поставлен именно в СССР С.И. Бенеславским [1], дальнейшей разработки он почти не получил. Именно недостаточной разработанностью методических приемов определения изоморфной примеси Al в гематите и гетите и Fe в таких минералах бокситов, как диаспор, бемит, гиббсит и корунд, можно объяснить результаты рентгеновского и ИК-спектроскопического изучения минералов Fe и Al в бокситах Приангарья, полученные сибирскими геологами [9]. По их данным, все минералы в этих бокситах "стандартны" и не содержат изоморфных примесей алюминия и железа, и все потери Al_2O_3 при переработке этих бокситов по способу Байера будут связаны с корундом (!). Хотя в действительности бокситы Приангарья и Енисейского края содержат, как сейчас известно, наиболее "замещенные" алюминий гетит и гематит.

Применение точных минералогических методов для детального изучения особенностей минералов, слагающих бокситы, промежуточные и конечные продукты глиноземной промышленности, в настоящее время стали насущной задачей дня. Дело в том, что основная технологическая схема байеровского производства остается в сущности неизменной, и только знание кристаллохимических особенностей и изоморфизма минералов окиси и гидроокиси Fe и Al, обуславливающих их поведение в процессе, может помочь найти какие-то пути для улучшения извлечения Al_2O_3 и отделения крас-

ных шламов. Ярким примером являются эксперименты лабораторного и заводского характера, проводимые в Венгрии с Al-гетитами бокситов, преследующие цель высвобождения из них алюминия и перевода их в гематит [45]. Экономический выигрыш в случае успеха таких исследований несомненен. Именно на этом примере видно, как важно детальное глубокое изучение свойств отдельных минералов и продуктов их преобразования в процессе выщелачивания. Все это входит в задачи технологической минералогии бокситов. Однако подобные исследования имеют значение не только для технологии, особенности минералов окиси и гидроокиси железа и их распространение необходимы для выяснения отдельных вопросов минералообразования в бокситах различного генетического типа — важной проблемы, ждущей пока своего решения.

МИНЕРАЛЫ ОКСИИ И ГИДРООКСИИ ЖЕЛЕЗА В БОКСИТАХ*

Минералы окиси и гидроокиси железа бокситов — объект технологической минералогии, того нового направления, которое ставит своей задачей детальное изучение минерального состава, свойств и поведения минералов с целью определения возможностей практического использования этих данных для более комплексного и рационального использования сырья, повышения извлечения полезных компонентов. Только детальное знание технологических свойств и особенностей (микровключения, изоморфные примеси Al, V, Ti, отклонение от стехиометрии, дефектность, степень окристаллизованности, размерность кристаллитов, магнитные свойства и т. д.) минералов бокситов позволит со временем оценить и высвободить полностью те полезные компоненты, которые с ними связаны, приступить вплотную к освоению высокожелезистых и других низкосортных бокситовых руд.

В фундаментальных отечественных и зарубежных работах и специальных бокситовых сборниках с технологическим уклоном (Г.И. Бушинский, 1975 г.; Валетон, 1974 г.; Комплексное использование низкокачественных бокситов, 1972 г.) описание минералов окиси и гидроокиси железа носит общий характер, особенности алюмогетита и алюмогематита, как правило, не рассматриваются.

В книге С.И. Бенеславского "Минералогия бокситов" (2-е изд. М., Недра, 1975) о железосодержащих минералах сказано, что им принадлежит в бокситах второе место, после минералов Al. Среди них указаны: гематит — α - Fe_2O_3 (и гематогель), гетит $\text{HFeO}_2 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, лепидокрокит γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидрогетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидрогематит $\beta\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ (турьит), магнетит, маггемит γ - Fe_2O_3 . Автор считает, что гидратированные формы возникают при окислении вторичного сидерита и хлорита (вероятно, шамозита), развиваются по гематиту и гетиту. С.И. Бенеславский отмечает, что в бемитовых бокситах Тихвинского и Североонежского бокситовых районов присутствуют гематит и гетит, а в Южнотиманском — гематогель, гематит, гетит, в бемит-диаспоровых бокситах Северного

* В настоящей работе все параметры кристаллической решетки (a_0, b_0, c_0), межплоскостные расстояния минералов приведены в старых единицах измерения длины — в ангстремах (Å). Перевод ангстрема в единицу измерения СИ (10^{-10} м) затруднил бы сравнение полученных цифр с данными других исследователей. Это относится также и к величине эффективного внутреннего магнитного поля ($H_{\text{эфф}}$), замеренного на ядрах Fe^{3+} с помощью мессбауэровского метода, которая дается здесь в килоэрстедах (кЭ). 1 кЭ соответствует по СИ 79 600 А/м.

Урала — гематит, а в гиббситовых бокситах этого района — гематит и гетит. В бокситах Северного Казахстана присутствуют гематит, маггемит, гетит, иногда с изоморфной примесью Al. В Енисейском кряже и на Чадобецком поднятии в окислах и гидроокислах Fe гиббситовых бокситов отмечается изоморфная примесь Al. В технологическом процессе и гематит и гетит С.И. Бенеславский рассматривает как балластный материал.

Минералы окиси и гидроокиси железа, содержащие изоморфную примесь Al в кристаллической решетке, С.И. Бенеславский выделяет в отдельную промежуточную группу между минералами Fe и Al, называя их минералами твердых растворов окисей алюминия и железа. Именно С.И. Бенеславский, впервые обнаруживший несколько уменьшенные по сравнению с эталонными величины межплоскостных расстояний в гетите и гематите бокситов, предложил называть эти минералы алюмогетитом, алюмолимонитом (?), алюмомаггемитом и т.д.; он считал, что размеры a_0 и b_0 кристаллических решеток этих минералов несколько уменьшены по сравнению с чистыми эталонами, а размеры c_0 одинаковые. По мнению С.И. Бенеславского, при переработке бокситов по способу Байера алюмосодержащие минералы Fe не растворяются.

Интересный материал о минералах окиси и гидроокиси железа в меловых бокситах Тургайского прогиба представлен в работе Ю.И. Кима (1970 г.). Он рассмотрел отдельные вопросы методики изучения бокситов с помощью ДТА и рентгеновского анализа, исследовал термографические свойства гематита и гетита и попытался проанализировать алюмогетиты и алюмогематиты из бокситов Тургайского прогиба, воспользовавшись теоретическими калибровочными кривыми, построенными по принципу, предложенному Р.Тъелем [50]. По данным Ю.И. Кима, в тургайских бокситах Al-гетиты содержат от 8 до 34, а Al-гематиты — от 3 до 9 мол. % Al_2O_3 . Он пользовался калибровочными теоретическими кривыми для пар минералов α -FeOОН и α -AlOОН, α -Fe₂O₃ и α -Al₂O₃, γ -FeOОН и γ -AlOОН.

В специальном сборнике, посвященном окислам железа в производстве глинозема (Л.П. Ни, М.М. Гольдман, Т.В. Соленко и др., 1971 г.), описаны гематит, гетит, магнетит и маггемит, гидрогематит, гидрогетит, лимонит и гематогель (?). Из описания минералов следует, что речь идет о минералах железа вообще, а не о бокситах. Позднее в работе 1979 г. Л.П. Ни, М.М. Гольдман и Т.В. Соленко [10] вновь дают описание всех существующих в природе минералов окиси и гидроокиси железа, многие из которых или не встречаются, или нехарактерны для бокситов (акаганеит, лепидокрокит и др. и т. д.). При выяснении поведения минералов железа в конкретных процессах переработки авторы оперируют данными о составе и специфике минералов Fe, далекими от встречающихся в природных бокситах. Здесь можно встретить гидрогетит и аморфный гидроксид железа (к тому же синтетические), им отводится решающая роль в процессах, хотя в работе не приведено никаких доказательств (это

просто констатируется) существования этих минеральных форм в бокситах в заметных количествах.

Очень много для изучения минералов бокситов сделано венгерскими исследователями Д.Бардоши, К.Йонас, К.Шоймаром, А.Имре [15, 26]. В последние годы ими опубликован ряд работ, посвященных вопросам индивидуализма (типоморфизма) и гетероморфизма минералов бокситов. Все минералы бокситов, по их наблюдению, обнаруживают отклонение от идеального состояния, что в свою очередь сказывается на их физических и химических свойствах и соответственно и на их поведении при переработке. В том числе был исследован индивидуальный характер Al-гетита природного и синтетического, различия в их окристаллизованности и в химическом поведении в различных растворителях [15].

К.Йонас, К.Шоймар и М.Орбан [26] впервые указали, что комплекс таких факторов, как степень окристаллизованности, изоморфные замещения, размер зерен минералов, стехиометрия состава, дефекты и др., оказывает большое влияние на результаты количественных анализов, затрудняет выбор эталонов. Было отмечено, что нельзя применять в качестве эталонов синтетические образцы гетита, гематита и других минералов, так как их свойства резко отличны от природных образцов. Калибровочные кривые определения фазового состава надо строить только на основе мономинеральных фракций, выделенных из бокситов исследуемого месторождения.

В 1970—1973 гг. появились работы, посвященные исследованию замещения Fe—Al в минералах бокситов с помощью мессбауэровской спектроскопии в комплексе с ДТА и рентгеновской дифрактометрией, что позволило впервые оценить степень замещения Fe—Al в минералах железа бокситов, их количество и их размерность [22, 19, 27]. Этому методу, несомненно, принадлежит будущее.

В настоящее время необходимо пересмотреть набор минералов окиси и гидроокиси железа, свойственный бокситам. Выделение в бокситах таких минералов, как гидрогематит, гидрогетит, лимонит, гематогель (?), аморфные гидроокислы Fe, ни в одной работе не подтверждено данными анализов (Л.В. Бунчук, 1960 г.; Л.П. Ни, М.М. Гольдман, Т.В. Соленко и др., 1971 г.; Бушинский, 1975 г. и др.). Моделирование технологических процессов следует проводить не с синтетическими, а с природными (из бокситов) минералами железа. Недостаточная изученность основных минералов Fe-гетита, и гематита — в бокситах связана в значительной мере со слабо разработанными методами их диагностики.

Более детально в бокситах изучен Al-гетит; на основе рентгеноструктурного, ИКС и мессбауэровского методов в нем определяется до 30—35 мол. % Al_2O_3 в виде изоморфной примеси. Эти данные используются при оценке сырья и переработке бокситов в Венгрии, Франции, на Ямайке.

Свойства такого широко распространенного минерала бокситов, как гематит, изучены пока недостаточно. Степень изоморфного замещения Fe—Al в нем явно недооценивается (Ю.И. Ким, 1970 г.; Gy. Bárdossy, 1975 г.).

Данные о распространенности и соотношениях Al-гетита и Al-гематита в бокситах отдельных месторождений в различных генетических типах бокситов СССР отсутствуют.

ГЛАВА II

ОСОБЕННОСТИ ГЕТИТА БОКСИТОВ

Структура и состав гетита

Структура. Структура гидрооксида железа — гетита α -FeO(OH) — ромбическая (У.А. Дир, Р.А. Хаун, Дж. Зусман, 1966 г.) или орторомбическая (S. Goldsztaub, 1935 г.), аналогичная структуре диаспора α -AlO(OH). Атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку, ионы Fe^{3+} занимают октаэдрические пустоты между ионами кислорода. Размеры элементарной ячейки* были уточнены С.Сэмпсоном [40], который определил их как на природных, так и на синтетических монокристаллах: $a_0 = 4,602 \pm 0,003$; $b_0 = 9,992 \pm 0,004$; $c_0 = 3,021 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Однако в литературе приводятся и несколько иные величины: $a_0 = 4,587$ и $4,59$, $b_0 = 9,937$ и $10,00$, $c_0 = 3,015$ и $3,03 \text{ \AA}$ [3, 12].

Каждая элементарная ячейка гетита содержит четыре молекулы Fe(OH). В гексагональной плотноупакованной решетке ионы Fe^{3+} занимают только половину октаэдрических мест. Октаэдры в структуре имеют несколько искаженную форму, каждый атом O соединяется с тремя атомами Fe (рис. 1). При изучении структуры диаспора, имеющего изотипную с гетитом решетку, Ф. Эвинг (F. Ewing, 1935 г.) выделил два вида атомов кислорода: O_I и O_{II} . Он также установил, что каждый атом Al соединяется с тремя атомами O разного вида, причем расстояния $O_I - O_{II}$ в одних случаях длиннее, в других короче, что позволило предположить существование водородной связи в структуре. При этом Ф. Эвинг считал, что H располагается примерно на равном расстоянии от O_I и O_{II} . Исследования диаспора, проведенные В. Базингом и Х. Леви [18] методом дифракции нейтронов, показали, что симметричное расположение O—H—O потребовало бы более короткого O—O расстояния, чем это наблюдается в диаспоре. Более вероятно предположить, что водород принадлежит O_{II} . Это совместимо с тем фактом, что расстояния Al— O_{II} (1,930 Å и 1,975 Å) длиннее, чем Al— O_I (1,858 Å и 1,851 Å), так как ион OH⁻ менее прочно связан с Al³⁺, чем если бы это был O⁻ ион. Расстояние $O_{II} - H$ равно 0,990 Å, но оно может меняться из-за больших термальных колебаний водорода. В таком

* См. сноску на с.10.

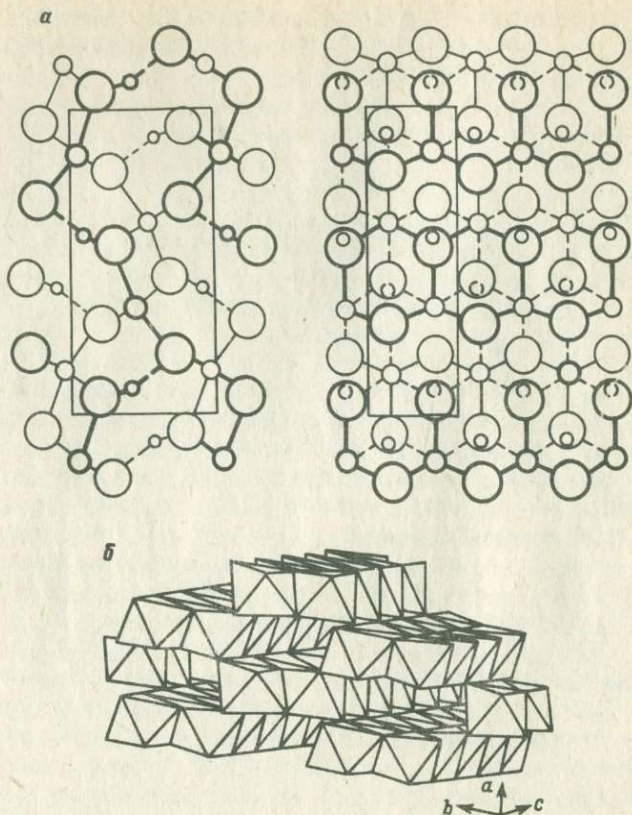


Рис. 1. Гетит. По Ф. Эвингу, 1935 г.

a — структура (крупные кружки — атомы О, средние — Fe, мелкие — Н).
По У. Брэггу, Г. Кларингбуллу, 1967 г.; *б* — общий вид структуры

случае удобнее считать, что атом Н, связанный только с атомом O_{II} , колеблется вместе с ним. Расстояние связи $O_{II} - H$ в этом случае будет $1,005 \text{ \AA}$, а $O_{II} - O_I - 2,650 \text{ \AA}$. Все сказанное относится к диаспору $\alpha\text{-AlO(OH)}$ — минералу, имеющему изотипную с гетитом решетку, но с меньшей элементарной ячейкой ($a_0 = 4,401 \pm 0,001$; $b_0 = 9,421 \pm 0,004$; $c_0 = 2,845 \pm 0,001 \text{ \AA}$) [18]), поэтому нельзя считать величины расстояний $Fe - O_{II} - H$, $O - O$, $O_{II} - H$ диаспора полностью идентичными таковым для гетита. Признание существования в структуре гидроксильной группы (ОН) заставляет считать правильным написание формулы гетита $FeO(OH)$, а не $FeOON$ или $HFeO_2$.

Химический состав. В табл. 1 приведен состав синтетического химически чистого гетита (обр. 1), гетитов из железорудного Бакальского месторождения (обр. 2, 3) и гетита из бокситов месторождения Эплени в Венгрии (обр. 4). В составе гетитов Бакала отме-

чается примесь 1,65 — 1,7 % SiO_2 и 3 % Al_2O_3 , обусловленные присутствием кварца и каолинита. В обр. 4 с каолинитом связано 1,46 % Al_2O_3 , остальные 4,1 % входят в гетит. В качестве эталона чистого гетита был выбран обр. 2, не содержащий примеси Al_2O_3 и имеющий стандартные межплоскостные расстояния ($d_{110}^2 = 4,186$, $d_{111}^1 = 1,452$ и др.).

Поведение при нагревании. Известно, что природный гетит при термической обработке на воздухе переходит в гематит. Однако нет единого мнения о температуре дегидратации и полного разложения гетита. По В. Келли (W. Kelly, 1956 г.) хорошо окристаллизованный гетит переходит в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в пределах температур 385—405° С, давая один сильный эндопик; плохо окристаллизованный гетит дает эндопик при более низкой температуре, ~ 350° С. Если смешать плохо и хорошо окристаллизованные гетиты, то на кривой ДТА будут два пика: разложение плохо окристаллизованного (~ 350° С) и хорошо окристаллизованного (~ 400° С) гетита. На кривой нагревания гетита, по данным Э.П. Сальдау (1961 г.), присутствует один эндотермический пик при (390—395° С); формирование гематита начинается с удаления 6 % H_2O , а кончается с удалением 10 %.

По данным Х. Руксби [12], гетит начинает разлагаться на воздухе при температуре ~ 250° С, а при 300° С в течение 1 ч происходит полный переход его в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; преобразование гетита в гематит носит псевдоморфный характер, без полного разрушения первоначальной упаковки атомов. При 300° С размеры кристаллов гематита очень малы и дают расширенные линии на рентгенограммах. По мере повышения температуры нагревания структура гематита, образованного из гетита, становится совершенней, увеличивается размер отдельных кристаллов. Выше 700° С расширение линий уже не наблюдается, размер отдельных кристаллов достигает 0,5 мкм. При нагревании до 900° С и выше кристаллы могут иметь размер в несколько микрометров. Отсюда следует, что температуру перехода 600—700° С следует считать оптимальной: при ней происходит полный фазовый переход гетита в гематит, и нет еще признаков рекристаллизации гематита. Гематит, образованный из гетита при

Таблица 1

Химический состав гетитов

Компоненты	1	2	3	4
Fe_2O_3	89,86	87,20	84,50	80,80
SiO_2		1,65	1,70	1,70
Al_2O_3			3,00	5,56
H_2O	10,14	11,15	10,80	11,13
Сумма	100,00	100,00	100,00	99,19

более низкой температуре (300—350 и даже 400° С), имеет дефектную, неупорядоченную структуру вследствие неполного исчезновения воды из структуры гетита (Х. Лима-де-Фириа, П. Гэй, 1964 г.).

М. Франкомб и Х. Руксби (М. Francomb, Н. Rooksby, 1959 г.) показали, что гетит начинает терять воду при 230° С, и если эту температуру поддерживать в течение 30 мин, то потеря воды составит 1/5 от ее первоначального количества в минерале. На рентгенограмме не обнаруживается в этот момент значительных сдвигов. При 270° С завершается перестройка "кислородной" решетки минерала, при 600° процесс перестройки завершается, и все линии гематита на рентгенограммах острые и четкие. Эти исследователи показали, что при переходе гетита в гематит направления (100), (010) и (001) гетита становятся соответственно направлениями (001), (110) и (110) в тригональной элементарной ячейке гематита.

Интересные факты о термических превращениях гетита в гематит приведены И.И. Плюсниной (1977). По данным ИК-спектроскопии, в интервале температур 23 — 180° гетит сохраняет свою структуру, а при дальнейшем ее повышении до 235° С происходит постепенное уменьшение интенсивности полос поглощения валентных и деформационных колебаний ОН-групп, т. е. в этом интервале температур уходят структурные группы ОН. Намечаются изменения и в области полос поглощения, соответствующих колебаниям Fe — О(Н). Но так как энергия связи О — Н больше, а межъядерное расстояние меньше, чем у Fe — О(Н), то предполагается на первом этапе преимущественный разрыв одной связи Fe — О, с образованием воды и кислорода радикалов ОН. При температуре 190° С сосуществуют одновременно гетит и еще слабо упорядоченный гематит, так как присутствуют еще группы ОН. При 200° С ИК-спектры фиксируют относительно упорядоченную структуру гематита. В интервале 200—600° С происходит полное удаление радикалов ОН и формируется упорядоченная структура гематита (А.Я. Власов, Г.В. Лосева, Г.С. Сакаш и др., 1970 г.). Таким образом, ИК-спектроскопия также подтверждает наличие ОН-групп в структуре гетита α -FeO(OH).

Г.Н. Гончаров, Ю.М. Останевич, О.Б. Томилов (1960) изучали мессбауэровским методом музейный образец чистого гетита с 0,3 % сорбционной H₂O. При этом на спектре образца, измеренном при комнатной температуре, наблюдался секстиплет гетита. После нагревания до 295° С была удалена вся сорбционная и 0,6 конституционной воды, спектр гетита резко изменился, наряду с линиями гетита появились линии гематита. Четкое разрешение линий указывает на две самостоятельные фазы. При 330° С гетит полностью перешел в α -FeO.

Ф. Смит³ и Д. Кидд [44] изучали поведение гетита при нагревании в кислой и щелочной средах. Оказалось, что в кислых растворах переход гетита в гематит происходит при более низкой (~ 100° С), а в щелочных — при более высокой (> 150° С при атмосферном давлении) температурах. В кислых и нейтральных растворах гидроокислы железа находятся в равновесии с раствором,

3677

содержащим ионы Fe^{3+} , а в щелочных — в равновесии с ионом типа (FeO_2^-) . То, что гетит оказывается более устойчивым в щелочной среде, также указывает на наличие гидроксильной группы (ОН) в его элементарной ячейке. В чистой воде температура разложения гетита $125 \pm 15^\circ C$, а в $0,1 M NaOH$ — $165 \pm 5^\circ C$.

Действие давления вплоть до $196 MPa$ ($2000 atm$) на температуру разложения гетита в нейтральной и щелочной средах незначительно. Таким образом, в гидротермальных нейтральных и щелочных растворах до температуры $150 \pm 20^\circ C$ гетит устойчив, выше — появляется гематит. Этот вывод интересен и для практических целей, касающихся поведения гетита в щелочных алюминатных растворах в интервале температур $105-240^\circ C$.

В работах по переработке бокситов в числе минералов железа обычно упоминаются гидрогетит и лимонит — минералы, якобы содержащие избыток воды в структуре сверхстехиометрической ее величины — $10,14\%$ (М.Ф. Компаниец, 1958 г., 1959 г.; А.Н. Лайнер, 1961 г.). Резкое ухудшение отстаивания красного шлама обычно объясняют обезвоживанием этих минералов при выщелачивании и их вторичным набуханием и гидратацией при отделении и разбавлении автоклавной пульпы. Считается также, что обжиг бокситов при $500^\circ C$ приводит к потере воды гидрогетитом, к укрупнению его частиц [8]. Однако известно, что при $500^\circ C$ и даже раньше гетит переходит в гематит, а не только теряет воду. Вообще сомнительно, что в бокситах есть гидрогетит, т. е. гетит с содержанием H_2O выше стехиометрического с формулой $a \cdot FeO(OH) \cdot n H_2O$. Как пишет С.И. Бенеславский (1974 г.), гидрогетит не типичен для бокситов, его мало в этих образованиях, и возникает он при окислении вторичных сидерита и хлорита (видимо, имеется в виду шамозит) или при более поздней гидратации гетита. С.И. Бенеславский предлагает определять гидрогетит методом ДТА: гидрогетит должен дать дополнительный эндозффект при $92-105^\circ C$. Но дело в том, что в боксите, такой эффект дают и другие минералы, особенно гиббсит.

Э.П. Сальдау (1961 г.) пишет, что если считать гидрогетит твердым раствором воды цеолитного типа в гетите (по Е.Л. Роде и Б.К. Бруковскому), то присутствие такой воды должно вызывать увеличение межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки. Однако исследования этого не подтверждают, так что вероятнее всего тонкодисперсный гетит содержит избыток адсорбированной воды. В этом случае на дебаеграммах линии гетита должны быть уширены и размыты. Однако Al-гетит бокситов всегда имеет уширенные пики на дифрактограммах. Так, ширина пика чистого эталона гетита, в котором $11,15\%$ H_2O замеренная на половине высоты пика (110) , составляет $0,25-0,3^{\circ} 2\theta$, а в гетитах и Al-гетитах бокситов она колеблется от $0,4$ до $0,9^{\circ} 2\theta$. Причинами этого является и чрезвычайно мелкий размер кристаллов, и недостаточная упорядоченность кристаллической структуры и ее дефекты, и неравномерное распределение изоморфно входящего в решетку Al^{3+} и т. д.

По мнению Г.Н. Гончарова, Ю.М. Останевич, О.Б. Томилова (1967 г.), гидрогетит (с 2,7 % H_2O избыточной) дает мессбауэровский спектр с двумя зеемановскими расщеплениями, которые свидетельствуют о неэквивалентном положении атомов Fe в структуре минерала. Но величины квадрупольного расщепления 2ϵ и изомерного сдвига δ мм/с совпадают в гетите и гидрогетите, а это в свою очередь свидетельствует, что ближайшее окружение железа в этих минералах одинаково. Прогрев гидрогетита при $180^\circ C$ не меняет вида мессбауэровского спектра, он переходит в гематит при $270^\circ C$, т. е. при более низкой температуре, чем изученный авторами эталонный гетит ($330^\circ C$). Авторы делают вывод, что гидрогетит имеет устойчивую структуру и избыточная вода в нем — не адсорбционная, а, вероятно, более прочно связанная.

В работе Т.С. Гендлер, Р.Н. Кузьмина и Т.К. Уразаевой [3] высказывается мнение, что, присоединение дополнительных молекул воды без изменения дифракционной картины является особенностью структуры гетита. В формуле α - $FeOON \cdot nH_2O$, по их мнению, n меняется от 0 до 0,5. Эти исследователи утверждают, что вода в гидрогетите — промежуточного типа между адсорбированной и химически связанной, хотя достаточных доказательств этого они не приводят. По их данным количество избыточной воды менялось от 4,5 до 24,4 мол. %, что определялось ТГА и учетом потери веса при прокаливании. Вид мессбауэровских спектров зависел от количества избыточной воды в структуре гетита. Если $n \leq 9$ мол. % H_2O спектр представлял собой секстет со слегка уширенными линиями и некоторым искажением (по сравнению с гетитом) крайних линий спектра. При содержании 9—10 мол. % H_2O происходило резкое изменение вида спектра — уширение и расщепление крайних линий, уменьшение интенсивности 1-й и 6-й линий по сравнению с 2-й — 5-й. При $n > 10$ вид спектра существенно не менялся. Рентгеновское изучение образцов с разным содержанием воды не обнаружило никакого изменения дифрактограмм типичного гетита. Что касается мессбауэровского параметра $\frac{\tau}{2}$ (полуширина линии в мм/с) и температуры

Нееля T_N (перехода в парамагнитное состояние), то они при 9—10 мол. % H_2O резко, скачком, менялись. В этом случае происходило резкое уширение линий спектра до 0,4—0,5 мм/с, а T_N , которая составляла около $110^\circ C$ до 9 мол. % H_2O , резко падала до $72 \pm 5^\circ C$ при 11 мол. % H_2O , а при 24,4 мол. % H_2O уменьшалась до $58 \pm 5^\circ C$. Авторы попытались объяснить эти явления при неизменности дифракционной картины гидрогетита появлением дополнительной связи OH в структуре, которая уменьшает силы обменного взаимодействия в ряду Fe — O — Fe, но такой вывод без детальных ИК-спектроскопических исследований остается пока только предположением.

При исследовании бокситов важно отличать гетит от гидрогетита. Рентгеновские исследования более чем 80 образцов, содержащих гетит в количестве от следов (< 2 %) до 20 — 30 %, показал, что вско-

ду гетит имеет величины межплоскостных расстояний не больше, как это можно было бы ожидать в случае межслоевой воды, а меньше стандартных из-за изоморфного вхождения Al^{3+} в кристаллическую структуру. Как указывает Р. Тьель [50], в Al-гетитах следует ожидать несколько большего количества, чем 10,14 %, стехиометрической воды, так как структура гетита, замещенная Al^{3+} на 20—30 мол. %, по своим особенностям становится ближе к структуре диаспора, а в диаспоре 15,02 % H_2O . У Al-гетита, в структуре которого Al играет стабилизирующую роль, температура начала дегидратации должна быть не 230° С, как у гетита (М. Francomb, Н. Rooksby, 1959 г.), а несколько выше, так как у диаспора она 450° С. Таким образом, приблизительно следует ожидать в высокозамещенных Al-гетитах не 10, а 11—13 % H_2O . Проверить эти предположения на образцах бокситов невозможно, поэтому были определены потери при прокаливании во фракциях, где гетит находится в смеси с гематитом с очень незначительным количеством (< 1—1,5 %) гиббсита, бемита или диаспора. Так, в образцах шламов гвинейских бокситов, прогретых при 600° С в течение 1 ч 15 мин, потери при прокаливании составили от 9 до 13 % (К.С. Ершова, ВИМС), что вполне укладывается в рамки стехиометрической воды для гетита. Мессбауэровское изучение гетитовых бокситов тоже не дает ответа на этот вопрос, так как Al-гетиты бокситов с высокими степенями замещения (> 15 мол. % Al_2O_3), обычно к тому же и тонкодисперсные, дают на мессбауэровских спектрах центральный парамагнитный дублет.

Изоморфизм $Fe^{3+}-Al^{3+}$ в гетитах (Al-гетиты)

Изоморфное вхождение Al в кристаллическую структуру гетита с образованием соединения типа $Fe_{1-x}Al_xO(OH)$ к настоящему моменту исследовано довольно детально. Объектами исследования были главным образом синтезированные Al-гетиты [50, 36, 25, 24]. Их изучение легло в основу построения калибровочных кривых, позволяющих быстро определять по рентгеновским параметрам (d_{111} и др.) количество Al в Al-гетитах. Что касается природных Al-гетитов, то они впервые были определены в гиббситовых бокситах Татарского, Высокопольского и Барзасских месторождений С.И. Бенеславским и И.Л. Скрипко в 1952—1957 гг. [1], которые обратили внимание на связь недоизвлечения 20—40 % Al_2O_3 при 105—225° С с присутствием минералов гидроокиси железа. На рентгенограммах Al-гетитов отмечалось некоторое уменьшение межплоскостных расстояний, связанное с вхождением иона Al^{3+} ($r = 0,578 \text{ \AA}$) в решетку $\alpha-FeO(OH)$, где у Fe^{3+} $r = 0,67 \text{ \AA}$.

К. Норриш и Р. Тейлор [34] изучили Al-гетиты из латеритных почв Западной Австралии и Тасмании, имеющих много общего с гетитами бокситов. В их работе о природных Al-гетитах приведена первая калибровочная кривая для определения изоморфного Al по величине рентгеновского параметра d_{111} (рис. 2).

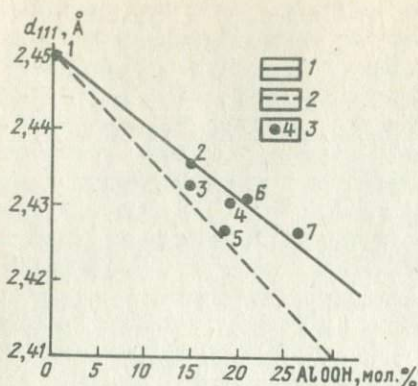


Рис. 2. Зависимости между величиной d_{111} и содержанием изоморфного Al в почвенных гетитах. По К. Норришу, Р. Тейлору [34].

1 — экспериментальная кривая; 2 — кривая Вегарда; 3 — изученные образцы

(2,318 Å). Следует сказать, что в этой работе они сделали ряд очень ценных наблюдений. Так, чистых, незамещенных Al-гетитов во фракции < 2 мкм ими не было встречено. Все почвенные Al-гетиты имели межплоскостные расстояния меньше, чем у эталонного гетита. Количество Al OOH в гетите составляло 15–25 мол. %. Когда латеритную почву делили на фракции по размерности, то в разных фракциях был Al-гетит с различной степенью замещения Fe—Al. Так, в латеритных почвах Австралии во фракции 5–20 мкм d_{111} составляло 2,444 Å, во фракции в 2–5 мкм — 2,436 Å; во фракции < 0,5 мкм — 2,433 Å. В красноземах Тасмании встречен Al-гетит с d_{111} , равным 2,426 Å.

При обработке дитионитом лучше всего растворялся чистый гетит (после двух обработок), Al-гетиты растворялись хуже (после трех и более обработок). Этим объяснялось более слабое растворение фракции < 0,5 мкм по сравнению с фракцией 5–20 мкм, где Al-гетит имеет меньшую степень замещения. Наименьшую растворимость имел Al-гетит с 25 мол. % Al OOH. Цвет гетитовой фракции после удаления чистого гетита становился палево-кремовым, несмотря на преобладание в ней Al-гетита. Чем выше была степень замещения Fe — Al в Al-гетите, тем мельче был размер его частиц. Замещение железа алюминием в решетке гетита вызывало прекращение роста отдельных кристаллитов.

Все вышесказанное привело указанных авторов к выводу, что размер частиц Al-гетитов нельзя определять по уширению рентгеновских рефлексов, так как оно вызвано различными причинами, в том числе и неоднородностью распределения материала разной степени замещения Fe — Al. Попытки вычислить размеры элемен-

Ими была построена кривая зависимости величины межплоскостного расстояния рефлекса (111) гетита — диаспора от соотношения в минерале FeO(OH) и AlO(OH). Все точки Al-гетитов латеритных почв легли выше теоретической кривой Вегарда (L. Vegard, 1921 г.). Из образцов почв, предварительно обработанных NaOH для удаления алюмосиликатов и гиббсита, делались вытяжки Fe₂O₃ дитионитом. Источником Al₂O₃, который поступал в эту вытяжку, считали Al-гетит. За начальную точку отсчета К. Норриш и Р. Тейлор взяли величину d_{111} чистого гетита (2,45 Å) и диаспора

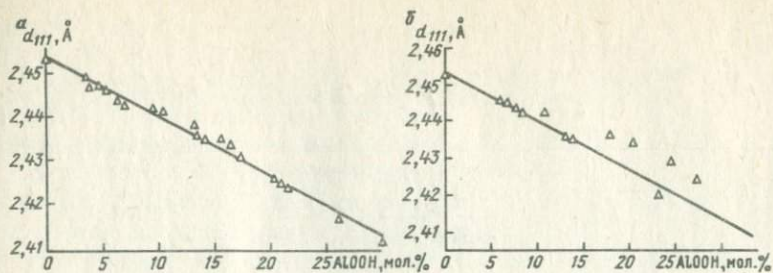


Рис. 3. Калибровочные кривые определения степени замещения Fe — Al в Al-гетитах:

а — по данным Р. Тъеля, 1963 г.; б — по данным К. Йонас и К. Шоймара, 1970 г.

тарной ячейки Al-гетитов К. Норришу и Р. Тейлору не удалось, поскольку линии на дебаеграммах природных образцов в области больших углов были слишком уширены.

Все последующие исследования, разрабатывавшие рентгеноструктурный метод определения Al, изоморфно входящего в гетит [50, 25], проводились на синтетических образцах и страдают недостаточно тщательным выбором эталонов чистого гетита, с параметрами которого затем сравниваются параметры Al-гетитов. Поэтому, хотя во всех случаях графики строятся по одному и тому же принципу (рис. 3), они дают разные количества Al в одном и том же образце Al-гетита. Так, у Р. Тъеля [50] величина d_{111} у эталона 2,454 Å, у К. Йонас и К. Шоймара [25] в одних случаях 2,447 Å, в других — 2,452 Å. Еще больше разброс в величинах d_{110} гетита. В табл. 2 приведены данные разных исследователей для величин d_{111} и d_{110} гетитов и Al-гетитов.

По Al-гетитам классической считается работа Р. Тъеля [50], который линию зависимости на графике провел так же, как К. Норриш и Р. Тейлор, с учетом d_{111} чистого гетита и d_{111} чистого диаспора, основываясь на правиле Вегарда о якобы постепенном и равномерном изменении параметров элементарной ячейки гетита по мере вхождения Al^{3+} в его кристаллическую структуру на места Fe^{3+} .

Теоретические калибровочные кривые Р. Тъель построил с учетом убывания величины d_{111} гетита (2,454 Å) до d_{111} диаспора (2,315 Å), а также изменения параметра a_0 от 4,59 Å у гетита до 4,401 Å у диаспора.

Кристаллографическая ось a у гетита и диаспора направлена перпендикулярно к "слоям" октаэдров, и вдоль нее в структуре диаспора и гетита происходят наиболее заметные вариации параметра a_0 , что должно отражаться на изменениях величины межплоскостных расстояний отражений от (110), (120) и других в Al-гетитах.

Р. Тъель [50] получил гидроокиси Fe и Al из водных растворов нитратов Fe и Al путем осаждения аммиаком на холоде (pH 11–12) и последующего старения осадка водяным паром в автоклаве

Сопоставление величин d_{111} , d_{110} и степени замещения Fe - Al в гетитах и Al-гетитах по данным разных исследователей

d_{111} , Å	d_{110} , Å	Степень замещения, мол. % Al ₂ O ₃		Авторы
		по кривой	по химанализу	
2,449 (2,45) 2,424		0 20	0 28,0	K. Norrish, R. Taylor, 1961 г.
2,454 2,424		22	0 21,1	P. Thiel, 1963 г.
2,452 2,424	4,195 4,164	0 22	0 27,2	K. Jónas, K. Solymár, 1970 г.
2,454 2,427	4,195 4,164		0 24	E. Mendelovici, Sh. Yariv, R. Villalba, 1979 г.

(155° С) в растворе КОН с добавлением нитрата Al. Содержание AlOОН в гетите определялось после кипячения каждого образца в течение 30 мин в 3N КОН для удаления адсорбированного Al. О минералах свободного глинозема Р. Тьель не упоминает. Считается, что после кипячения в образце остается Al₂O₃, входящий только в Al-гетит. Сумма AlOОН и FeOОН, определенных химическим анализом, приводилась в 100 %, затем высчитывались мольные проценты AlOОН. Так были получены все цифры AlOОН, нанесенные на калибровочную кривую (см. рис. 3, а); Величина d_{111} была средним значением из четырех измерений. Среднее отклонение измерений составило 0,001 Å или более, так как не всегда легко было определить середину линии (111). Как можно видеть, все образцы гетита и Al-гетитов почти идеально легли на "прямую", которую Р. Тьель так и назвал "теоретическое изменение d_{111} гетита в соответствии с d_{111} диаспора".

График Р. Тьеля получил широкую известность, им пользуются практически все, кто исследует Al-гетиты. Но пока такую идеальную картину распределения вдоль теоретической кривой точек синтетических Al-гетитов воспроизвести не удалось больше никому, что объясняется прежде всего трудностью синтеза чистых гетитов и Al-гетитов (в виде примеси обычно возникают гематит, гиббсит, байерит). Так, К. Йонас и К. Шоймар [25] отмечают, что свободные от примеси гематита гетиты были ими получены только при температуре старения < 50° С (а Р. Тьель старил свои осадки при 155° С в автоклаве). Даже высушивание готовых образцов при температуре немного > 50° С вызвало переход гетита в гематит. Промывание 1N КОН велось при температуре не выше 40-50° С, так как в противном случае тоже происходило превращение гетита в гематит. В таких

условиях возможно также сохранение части Al_2O_3 в сорбированном состоянии на тонкодисперсных окислах и гидроокислах Fe, а тем более если, как Р.Тьель, старить осадки гидроокиси Fe в автоклаве под раствором КОН с добавлением Al.

Когда К. Йонас и К. Шоймар нанесли свои данные по содержанию AlOОН в синтезированных Al-гетитах на кривую Р. Тьеля (см.рис. 3,б), то ими было отмечено, что до содержания AlOОН около 15 мол. % совпадение результатов было хорошим, но точки Al-гетитов с более высоким содержанием AlOОН (> 15 мол. %) ложатся выше теоретической кривой и точек Р. Тьеля на 4–5 мол. % AlOОН и более. Эти исследователи считают, что это результат присутствия в образцах неотмытых свободных рентгеноаморфных гидроокислов Al. Но, видимо, дело не только в этом. Свободные формы гидроокиси Al должны были бы остаться при промывке любых, а не только высокозамещенных образцов гетитов и Al-гетитов.

Применяя полученные для синтезированных Al-гетитов закономерности к природным Al-гетитам венгерских бокситов, К. Йонас и К. Шоймаром [25] было установлено широкое распространение Al-гетитов (от 3,7 до 30 %) в бокситах со степенями замещения Fe — Al от 5 до 25 мол. % AlOОН, т. е. от 0,2 до 4,5 % Al_2O_3 в руде входило в Al-гетит. В латерите из Гвинеи (Мотато) ими было определено 23 мол. % AlOОН.

Венгерские ученые отмечают, что синтезированные Al-гетиты отличаются чрезвычайной тонкодисперсностью, их удельная специфическая поверхность (по методу БЕТ) составляет $30 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как у природных хорошо окристаллизованных разностей (не из бокситов) она 1–2 $\text{м}^2/\text{г}$. В латеритах из Гвинеи Al-гетит тоже тонкодисперсен — $27 \text{ м}^2/\text{г}$.

Вероятно, не весь Al-гетит в синтетических и природных образцах доступен для исследования рентгеноструктурным методом.

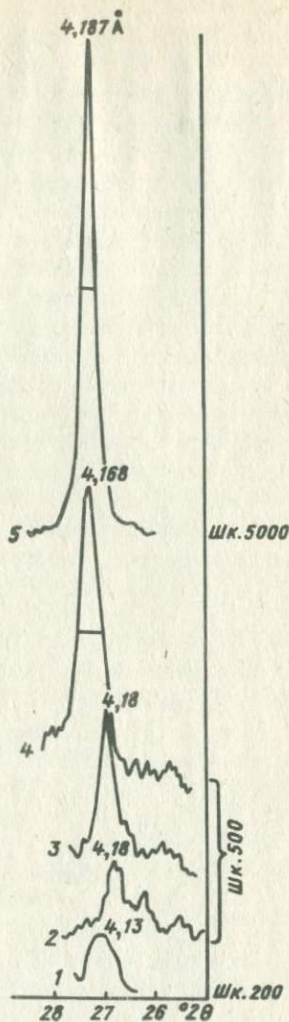


Рис. 4. Уширение пика (110) Al-гетита (кривые 1–4) по сравнению с эталонным хорошо окристаллизованным гетитом (кривая 5). По М.В. Пастуховой, В.И. Михайликовой, Л.С. Солнцевой и др., 1978 г.

Особенно если учесть отмечаемое всеми уменьшение размеров кристаллитов Al-гетита по мере возрастания степени замещения Fe — Al, от 0 до 33—35 мол. % AlOOH в синтезированных образцах. Уменьшение размера кристаллитов Al-гетита, вхождение Al³⁺ в его кристаллическую решетку, неравномерное распределение степени замещения — все это должно повлечь за собой дефекты и несовершенство его кристаллической структуры.

Все исследователи отмечают уширение пиков на дифрактограммах Al-гетитов, связывая это с уменьшением размера частиц (рис. 4). В данном случае уширение пиков обуславливает не один, а несколько вышеперечисленных факторов: дисперсность, несовершенство структуры и неравномерность распределения замещения Fe — Al. Причем нередко оказывается, что у природных Al-гетитов в бокситах пики на дифрактограммах шире, чем у синтетических [22]. Иногда рефлексы Al-гетита оказываются асимметричными, особенно со стороны больших углов Брэгга, что тоже указывает на смесь рентгеноморфного гетита, наиболее замещенного Al, и Al-гетита с более крупными ($> 10^{-8}$ — $1,5 \cdot 10^{-8}$ м, или > 100 — 150 \AA) кристаллитами, менее замещенного. При изучении природных образцов, по всей вероятности, фиксируется этот "видимый" для рентгена Al-гетит и в результате вычисляют молярное отношение $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ не для всего Al-гетита, а только для более его крупной части. В таком случае, пользуясь теоретической калибровочной кривой, можно получить характеристику наиболее крупной части Al-гетита, а для нее — усредненную величину степени замещения.

Как уже указывалось, эти трудности усугубляются тем, что другие минералы бокситов маскируют многие рефлексы, по которым вычисляется степень замещения Fe—Al в гетите. Так, отражению (111) "мешают" рефлексы гиббсита ($2,42$ — $2,45 \text{ \AA}$), шамозита ($2,40 \text{ \AA}$), каолинита ($2,49 \text{ \AA}$), с (140) совпадают отражения гиббсита ($2,16 \text{ \AA}$), гематита ($2,20 \text{ \AA}$), каолинита ($2,18 \text{ \AA}$), шамозита ($2,14$ — $2,15 \text{ \AA}$), с (130) гетита совпадают отражения гематита ($2,69 \text{ \AA}$), шамозита ($2,67 \text{ \AA}$), с (021) — гематита, диаспора, шамозита, каолинита, маггемита. Все это, а также уширение и асимметрия рефлексов чрезвычайно затрудняют получение точных величин d Al-гетитов бокситов. В этих случаях кипячением в течение 30 мин в 2N Na OH можно убирать гиббсит и каолинит, но нет гарантии, что при этом не происходит преобразования части наиболее мелкого и наиболее замещенного Al-гетита. Такие факты описаны в литературе [36].

К. Йонас и К. Шоймар [25, 26] изучали также особенности Al-гетитов с помощью ИК-спектроскопии. На примере синтезированных Al-гетитов ими было установлено, что интенсивность (поглощение, замеренное в максимуме ИК-полосы) деформационных полос Fe — O — H (~ 800 и 900 см^{-1}) постепенно возрастает, как увеличиваются и частоты полос поглощения по мере повышения степени изоморфного замещения Fe — Al. Они предложили использовать зависимость частоты поглощения полос на ИК-спектрах от степени

замещения (в мол. % AlOОН) для количественного определения Al в Al-гетите, однако, по мнению самих авторов, для бокситов этот метод применять затруднительно, так как полосы 800 и 900 см^{-1} перекрываются другими минералами бокситов. К. Йонас и К. Шоймар объективно отмечали ограниченные возможности применения данных ИК-спектров для этих целей, так как на величину коэффициента поглощения и на смещение наиболее интенсивных полос спектра гетита оказывают влияние и его размерность, и степень совершенства структуры и т. д. Полоса 900 см^{-1} в меньшей степени реагирует на степень дисперсности гетита, но в бокситах ее "маскируют" полосы каолинита и гиббсита, а в красных шламах, — новообразованные продукты (содалит, канкринит). Что касается полосы 800 см^{-1} , то влияние изоморфного замещения Fe — Al на нее выражено недостаточно четко. Определения по графикам, построенным для этих полос ИК-спектра Al-гетитов, дают нередко не совпадающие между собой результаты для одного и того же образца. А учитывая специфические черты минералов в каждом отдельном месторождении бокситов, нельзя использовать в качестве эталонов синтетические Al-гетиты и построенную для них калибровочную кривую определения.

Е. Менделовичи и другие исследователи [31] для того, чтобы диагностировать полосы гетита в латеритах Венесуэлы, предварительно "освобождали" образцы от каолинита и гиббсита с помощью длительной обработки их щелочью. На ИК-спектрах таких образцов латеритов авторы отмечают сдвиг частот поглощения у природных гетитов, в частности полосы (Fe — O) — до 405 см^{-1} . У гетитов латеритов она > 460 . Эти исследователи также считают, что по мере вхождения Al в структуру гетита наблюдается сдвиг полосы (ОН) в область более высоких частот (от 3140 до 3170 см^{-1}), обусловленный ослаблением водородной связи. Однако такой вывод представляется дискуссионным, если учесть интенсивную химическую обработку (щелочь, дитионит) изучаемых образцов.

Применение для изучения бокситов мессбауэровского метода не облегчает задачу диагностики Al-гетитов. Прямого метода определения степени изоморфного замещения в Al-гетите по мессбауэровским спектрам, измеренным при разных режимах (при 23°C , после прокаливании при $600 - 700^\circ \text{C}$, при -196°C), не существует, так как внутреннее магнитное поле $H_{\text{эфф}}$ гетитов и слабозамещенных (≤ 10 мол. % Al) Al-гетитов довольно сильно варьирует по величине от 290 до 371 кЭ [22, 14]. По мнению некоторых исследователей, вариации $H_{\text{эфф}}$ зависят от содержания в гетите нестехиометрической H_2O ($> 10,14\%$) [3].

При высоких степенях изоморфного замещения Al-гетит ведет себя как парамагнитное вещество, т. е. дает не шестипиковый мессбауэровский спектр магнитоупорядоченного вещества (рис. 5, а), а лишь центральный парамагнитный дублет (см. рис. 5, б). Явление парамагнетизма Al-гетитов, кроме того, может быть связано с чрезвычайно малыми размерами его кристаллов. Известно, что гетит

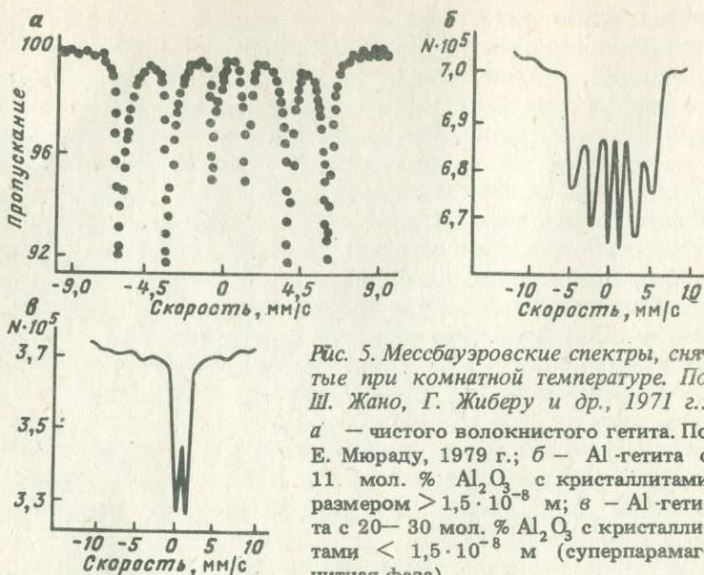


Рис. 5. Мессбауэровские спектры, снятые при комнатной температуре. По Ш. Жано, Г. Жиберу и др., 1971 г.: а — чистого волокнистого гетита. По Е. Мюраду, 1979 г.; б — Al-гетита с 11 мол. % Al_2O_3 с кристаллитами размером $> 1,5 \cdot 10^{-8}$ м; в — Al-гетита с 20—30 мол. % Al_2O_3 с кристаллитами $< 1,5 \cdot 10^{-8}$ м (суперпарамагнитная фаза)

становится парамагнитным (суперпарамагнитным — СПМ) при 23°C при размере частиц $< 1,5 \cdot 10^{-8}$ м [22, 19], когда он еще "виден" на рентгенограммах.

По другим данным, негомогенность и уменьшение магнитного сверхтонкого поля на мессбауэровских спектрах гетитов является прежде всего результатом нестехиометричности их состава (изоморфного вхождения Si, Al) и случайного распределения немагнитных ионов в их структуре, а размерность частиц гетита не вызывает уширения и асимметрии резонансных полос на спектрах [33] (см. рис. 5, в).

Существует метод "непрямого" мессбауэровского определения Al-гетита. Мессбауэровские спектры снимаются после того, как образец Al-гетита прокален при температуре $400\text{--}700^\circ \text{C}$ [22, 19, 14]. Считается, что в этом случае весь гетит (или Al-гетит) переходит в гематит (или Al-гематит), который на спектре, измеренном при 23°C , дает секстиплет, позволяющий измерить величину $H_{\text{эфф}}$, связанную прямой линейной зависимостью с содержанием Al в Al-гематите, новообразованном из Al-гетита. При этом допускается, что при отжиге образца не произошло никакой потери Al и что Al-гематит сохраняет степень замещения исходного Al-гетита. По этому вопросу тоже есть разные мнения: Ш. Жано и его соавторы [22] отжигают гетит и Al-гетит при температуре 400°C , видимо, считая, что гетит при этой температуре уже полностью переходит в гематит. Чистый гетит без замещения полностью переходит в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 600°C . Однако Al-гетиты с высокой степенью замещения (25—35 мол. % Al_2O_3) после прокаливания в течение 1 ч при 700°C дают

на дифрактограммах еще очень широкие приземистые пики гематита (с $d_{104} = 2,690 - 2,693$ А), асимметричные со стороны больших углов Брэгга. Причиной уширения пиков на дифрактограммах является мелкий размер частиц Al-гематита, возникшего из тонкодисперсного Al-гетита, а также недостаточная упорядоченность кристаллической решетки новообразованного Al-гематита.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В Al-ГЕТИТАХ БОКСИТОВ

Для определения степени изоморфного замещения $Fe^{3+} - Al^{3+}$ в Al-гетитах были построены графики зависимости величины d_{110} и d_{111} от степени замещения Fe — Al (в мол. % Al_2O_3) (рис. 6, 7). В этом случае удобнее было использовать величину рефлекса (110) Al-гетита, так как в бокситах рефлекс (111), который использовали Р. Тьель, К. Йонас и К. Шоймар, К. Норриш и Р. Тейлор, обычно совпадает с довольно интенсивными рефлексами гиббсита, моноклинного шамозита, анатаза. Пик

(110) гетита обычно хорошо выражен даже в бокситах сложного состава, ему не мешают отражения других минералов, за исключением слабого рефлекса каолинита. Учитывая все преимущества, можно в какой-то мере пренебречь меньшей точностью замеров в

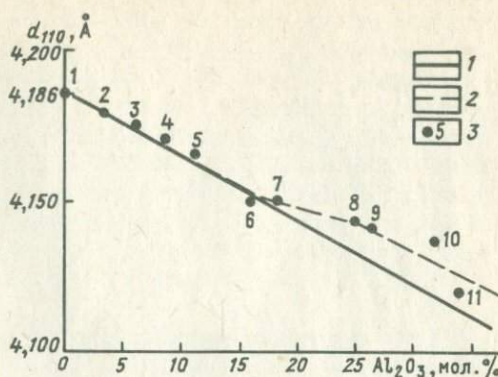


Рис. 6. Зависимость между величиной d_{110} и количеством алюминия, изоморфно входящего в кристаллическую структуру гетита.

1 — теоретическая калибровочная кривая; 2 — экспериментальная калибровочная кривая; 3 — экспериментальные точки

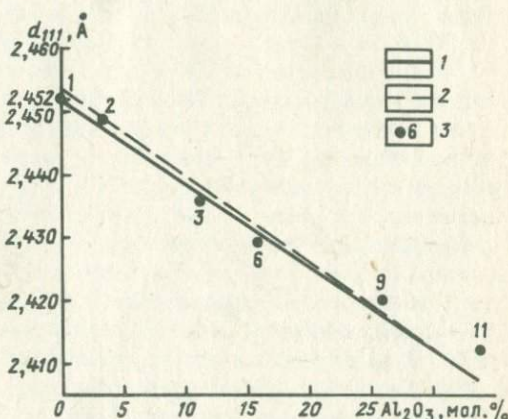


Рис. 7. Зависимость между величиной d_{111} и количеством алюминия, изоморфно входящего в структуру гетита.

1 — теоретическая калибровочная кривая Р. Тьеля (1963 г.) для d_{111} чистого гетита с 2,452 А; 2 — то же с 2,454 А; 3 — экспериментальные точки

области малых углов на дифрактограммах. График, построенный для величин d_{111} (см. рис. 7), следует использовать только для диагностики Al-гетитов в бокситах бемитового и диаспорового состава, не содержащих значительного количества шамозита. Во всех остальных случаях для пользования этим графиком будет необходимо обрабатывать образцы 2N NaOH при кипячении для освобождения от гиббсита (шамозин может остаться при этом). Иначе окажется, что величина d_{111} — это суммарный эффект Al-гетита, гиббсита, шамозита. Величину d_{110} всегда можно измерить с точностью $\pm 0,001 \text{ \AA}$ для любых кондиционных бокситов (где $< 5\%$ каолинита).

При построении рассматриваемых графиков была использована теоретическая зависимость величин d_{110} гетита $\alpha\text{-Fe(OH)}$ и его структурного аналога диаспора $\alpha\text{-AlO(OH)}$ от их "взаимной" смешимости. Предполагалось, что величины d_{110} или d_{111} и степень замещения (мол. % Al_2O_3) в Al-гетите связывает прямая линейная зависимость, т. е. что по мере замещения $\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+}$ параметры кристаллической решетки по правилу Вегарда будут равномерно убывать.

Для получения такой теоретической калибровочной "кривой" надо соединить прямой линией точку 100 мол. % Al_2O_3 (или AlOOH) на абсциссе (проведенной через точку $3,98 \text{ \AA}$, d_{110} диаспора на ординате) с точкой d_{110} гетита, равной $4,186 \text{ \AA}$, на ординате. Такая калибровочная кривая Вегарда — Тъеля приемлема, если правило Вегарда о равномерном и постоянном изменении размеров элементарной ячейки минерала по мере замещения Fe — Al верно. На теоретические графики для d_{110} и d_{111} (см. рис. 6, 7) были затем нанесены опорные точки I — II, для которых были определены рентгеноструктурные и мессбауэровские параметры (анализы выполнены Е.Г. Умновой, Т.В. Ткачевой). Все данные о гетите и Al-гетитах (точки I — II) приведены в табл. 3. Косвенным путем мессбауэровским методом* (путем перевода Al-гетита в Al-гематит при 600° , 3 ч) в образцах была определена степень изоморфного замещения, и эти данные вместе с данными по d_{110} и d_{111} этих образцов были нанесены на графики рис. 6 и 7.

Как видно на рис. 6, все опорные точки (I — 7) до 18 мол. % Al_2O_3 хорошо согласуются с теоретической кривой Вегарда. А точки 8 — II, где степени замещения > 18 мол. % ложатся выше кривой, т. е. при высоких степенях замещения, правило Вегарда как бы не выполняется, происходит довольно резкое отклонение экспериментальной кривой от теоретической. Подобное отклонение наблюдали для синтетических Al-гетитов К. Йонас и К. Шоймар [25], а для почвенных — К. Норриш и Р. Тейлор [34] (см. рис. 2, 3) и объясняли

* На установке ЯГРС-4 с многоканальным анализатором АИ-256-І. Источник — Co^{57} в решетке хрома.

Рентгеноструктурные и мессбауэровские определения изоморфного алюминия в Al-гетитах

Номера точек на графиках рис. 6 и 7	d_{110} , Å	Содержание Al_2O_3 , мол. %		d_{111} , Å	Содержание Al_2O_3 , мол. % по калибровочной кривой	Содержание Al_2O_3 в Al-гетите, установленное по величине d_{111} , мол. %		
		по калибровочной кривой	по ЯГР			Р. Тьель, 1963 г.	К. Нор-К. Йориш, нас, Р. Тей-К.Шойлор, мар, 1961 г. 1970 г.	
1	4,186	0	0	2,452	0	0	0	0
2	4,179	3,3	3,5	2,448	3,0	3,6	0	~6,0
3	3,176	5,0	6,0					
4	4,171	7,5	9,0					
5	4,164	10,5	11,0	2,436	12,0	13,3	~14,0	13,3
6	4,150	17,3	16,0	2,429	17,5		~18,0	
7	4,150	17,3	18,0					
8	4,144	20,3	25,0	2,422	22,7			~22,0
9	4,141	21,8	26,5	2,420	24,5	23-24,0	~27,0	25,3
10	4,137	24,0	32,0					
11	4,120	31,8	34,0	2,415	30,5	27-28,0		30,0

это наличием в образцах свободной Al_2O_3 , оставшейся после очистки щелочью. Однако в нашем случае мессбауэровский метод позволяет определить Al, входящий исключительно в Al-гематит, полученный из исследуемого Al-гетита.

Факт отклонения экспериментальной калибровочной кривой от теоретической свидетельствует о том, что при высоких степенях замещения Fe — Al в Al-гетитах линейная зависимость величины d_{110} от степени замещения Fe в гетите алюминием нарушается. Изменение (уменьшение) параметров элементарной ячейки до степени замещения 18 — 20 мол. % Al_2O_3 идет равномерно, но когда каждый 2-й или 3-й ион Fe^{3+} в решетке оказывается замещенным на Al^{3+} (при степенях 30 — 36 мол. %), наступает "замедление" в уменьшении параметров элементарной ячейки по мере дальнейшего вхождения в нее Al^{3+} , т. е. она как бы стабилизируется в размерах. Например, величина d_{110} Al-гетита при таких степенях замещения составляет в среднем 4,13 Å. Надо сказать, что в природных образцах Al-гетитов больше 36 мол. % Al_2O_3 пока не было встречено.

Необходимым условием правильного построения калибровочной кривой для определения степени замещения Fe — Al в гетитах является взятие правильной "точки отсчета", т. е. величин d_{110} или d_{111} чистого, без примеси Al, природного гетита и чистого, без примеси Fe, диаспора. На рис. 8 показано пунктирными линиями положение калибровочной кривой в зависимости от взятой "нулевой" величины

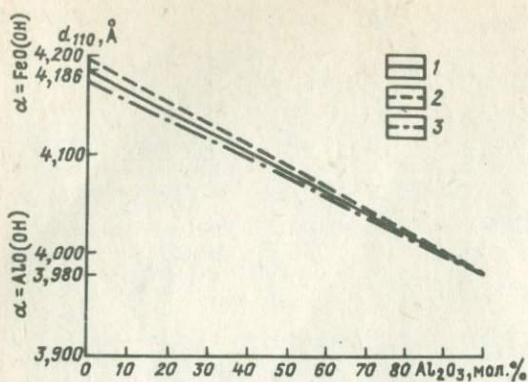


Рис. 8. Положение теоретической кривой Вегарда в зависимости от величины d_{110} чистого гетита. 1 - $d_{110} = 4,195$, 2 - $d_{110} = 4,186$, 3 - $d_{110} = 4,175$ Å

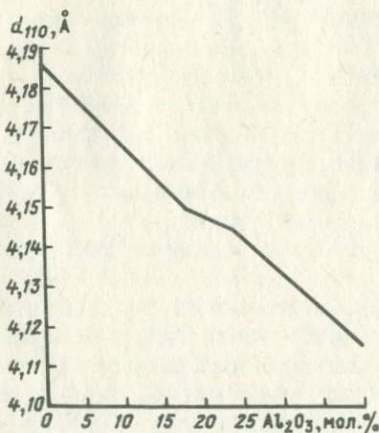


Рис. 9. Калибровочная кривая для определения степени изоморфного замещения $Fe^{3+} - Al^{3+}$ в Al-гетитах по величине d_{110}

ASTM, где d_{110} равно 4,21 Å, а d_{111} составляет 2,44 Å, для чистых гетитов не подтвердились. Выбранные эталонами гетиты имеют узкие пики на спектрах ЯГР и дифрактограммах (см. рис. 4).

У разных исследователей одной и той же величине d_{110} нередко соответствуют совершенно различные величины d_{111} . Так, величине d_{110} природного Al-гетита 4,16 Å, по нашим данным, соответствует d_{111} , равная 2,434 Å, по К. Йонас и К. Шоймару [25], она равна

d_{110} чистого гетита. Изменение положения кривой приводит к отклонению определяемой степени замещения в гетите на 7 — 12 мол. % Al_2O_3 от истинной ее величины. Именно разница в выборе эталона чистого гетита (см. табл. 3) и диаспора является причиной несовпадения результатов определения по графикам разных авторов.

Изучение большого количества природных гетитов рентгеновским, ИКС, химическим и мессбуаэровским методами показало, что у "эталонного" гетита со стехиометрическим соотношением $Fe_2O_3 - H_2O$, не содержащего Al_2O_3 , величина d_{110} колеблется в пределах 4,182 — 4,188 Å, а d_{110} диаспора во всех случаях было 3,98 Å. Таким образом, за "нулевую" точку на калибровочных кривых (см. рис. 6—8) были выбраны величины $d_{110} = 4,186$ Å и $d_{111} = 2,454$ Å, что хорошо согласуется с данными Х. Руксби [12]. Данные, приведенные в

2,424 Å, по Р. Биз и др. [19], она составляет 2,406 Å для синтетических Al-гетитов.

Что касается равномерности изменения параметров элементарной ячейки, то по данным Р. Гу (R. Gout, 1973), который сравнивал Fe-диаспор из Греции с эталонным диаспором из Честера и с чистым гетитом, изменение параметров элементарной ячейки диаспора при замещении его Fe³⁺ наиболее интенсивно по оси *a* (3,7 мол. % Fe³⁺), и наиболее слабое по оси *c* (3 мол. %).

Окончательный вариант калибровочного графика оценки степени изоморфного замещения Fe — Al в Al-гетитах по величине d_{110} представлен на рис. 9. Для удобства пользования графиком на нем нанесены интервалы 0—5, 5—10, 10—15 и т. д., мол. %.

В табл. 4 приведены в качестве примера величины d_{110} и соответствующие им по экспериментальной кривой (см. рис. 9) степени изоморфного замещения Fe—Al природных Al-гетитов, встреченные в 50 образцах бокситов.

Таблица 4

Степени замещения Fe — Al, соответствующие определенным величинам d_{110} Al-гетитов

Величина d_{110} , Å	Степень изоморфного замещения, мол. % Al ₂ O ₃	Величина d_{110} , Å	Степень изоморфного замещения, мол. % Al ₂ O ₃
4,186	0	4,150	17,0
4,180	3,0	4,140	26—27
4,170	7,5	4,130	31—32
4,160	12,0	4,120	36—37

Для определения более точной величины степени изоморфного замещения железа алюминием в Al-гетите по калибровочной кривой надо располагать средней величиной из двух-трех измерений d_{110} (или d_{111}) на дифрактограммах, снятых на скоростях 0,5 — 1° 2ν/мин с внутренним стандартом.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Al-ГЕТИТА

Данные К. Йонас и К. Шоймара [25] свидетельствуют о том, что менее окристаллизованные, тонкодисперсные синтетические гетиты без Al в решетке дают на дериватограмме пик около 300° С, а природные гетиты — дегидратируются при более высоких температурах (~ 340° С). Что касается Al-гетитов, то еще Б. Балкаи и Д. Бардоши (B. Balkay, Gy. Bardossy, 1967 г.) отмечали, что по мере увеличения содержания Al в кристаллической решетке гетита происходит сдвиг температуры пика дегидратации в область более высоких температур. По данным К. Йонас и К. Шоймара, синтетические Al-гетиты дегидратируются при температуре от 320 до 360° С (рис. 10).

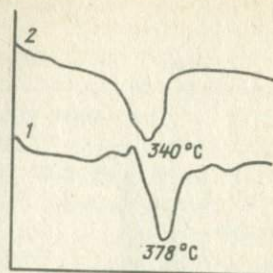
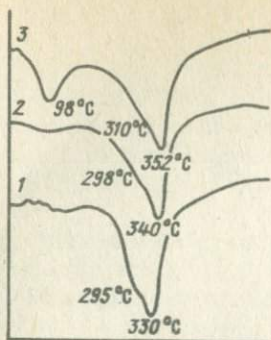


Рис. 10. Кривые ДТА синтетических Al-гетитов со степенью замещения Fe — Al 9,6 (кривая 1), 13,4 (кривая 2), 22,0 (кривая 3) мол. % Al OOH. По К. Йонас и К. Шоймару, 1970 г.

Рис. 11. Кривая ДТА природных гетита со степенью замещения 1—2 мол. % Al OOH (кривая 1) и Al-гетита со степенью замещения 27 мол. % Al OOH (кривая 2). По К. Йонас и К. Шоймару, 1970 г.

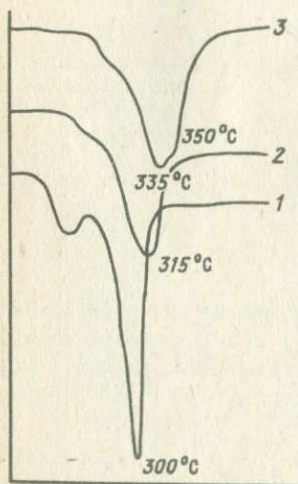


Рис. 12. Кривые ДТА синтетического гетита (кривая 1); природного Al-гетита с 11 мол. % Al₂O₃ (кривая 2); двух Al-гетитов с ~15 и 20—30 мол. % Al₂O₃. По Ш. Жано, Г. Жиберу и др., 1971 г.

Так, Al-гетиты с 4—10 мол. % Al имеют пик дегидратации с максимумом при 300—320° С, а при степенях замещения более 10 мол. % Al — 324—352° С. Иногда на крыле пика бывает дополнительный эндоэффект 280—305° С, возможно, принадлежащий более чистому, тонкодисперсному гетиту. В природных Al-гетитах по этим же данным температура дегидратации на ДТА еще выше — 378° С (рис. 11). К. Норриш и Р. Тейлор [34], которые изучали термическое поведение природных Al-гетитов почв, отмечают, что предел колебаний их температуры дегидратации от 300 до 370° С. По данным Ш. Жано и др. [22], на ДТА чистого синтетического гетита и природных Al-гетитов со степенями замещения 9—11, 15 и 20—30 мол. % Al₂O₃, примерно одной размерности ($\leq 2 \cdot 10^8$ м), можно наблюдать сдвиг пика в сторону более высоких температур, по мере замещения Fe — Al в гетите (рис. 12). У чистого гетита эндоэффект наблюдается при 300° С, у Al-гетита с 9—11 мол. % Al₂O₃ — при 315°, с 15 мол. % — при 330°, с 20—30 мол. % — при 345° С. Этими исследователями отмечено также, что по мере увеличения степени изоморфного

отмечено также, что по

замещения в Al-гетитах наблюдается некоторый избыток H_2O (относительно стехиометрической 10,14 % в чистом гетите), порядка 1,1—1,3 %. Все эти закономерности термического поведения гетита и Al-гетита можно наблюдать только при отсутствии гиббсита в породе, эндозффект которого сходен с гетитовым.

Вероятно, стабилизирующее кристаллическую решетку действие Al нивелируется тонкодисперсностью и низкой степенью окристаллизованности Al-гетитов с высокими степенями замещения Fe — Al. Из-за влияния всех этих факторов не удастся проследить четких соотношений между содержанием Al в гетите и его температурой дегидратации, т. е. температурой фазового перехода в $\alpha-Fe_2O_3$. Это объясняется еще и тем, что в природных образцах мы обычно имеем смесь Al-гетитов разных степеней замещения и при нагревании эти разноразмещенные фазы ведут себя по-разному: менее замещенные переходят полностью в $\alpha-Fe_2O_3$ раньше, чем сильно замещенные.

ГЛАВА III

ОСОБЕННОСТИ ГЕМАТИТА БОКСИТОВ

Гематит $\alpha-Fe_2O_3$ — один из основных минералов почти всех типов бокситов, его содержание нередко превышает 18 %, достигая 24—25 и даже 30—35 %. Обычно гематит равномерно распределен в массе боксита, находится в тонкодисперсной смеси с гиббситом, бемитом, диаспором, каолинитом, окрашивая боксит в красный цвет. В некоторых типах бокситов (пизолитовых почвенно-латеритных, осадочно-латеритных, в продуктах их переотложения) гематит концентрируется в конкрециях, обычно красно-бурого и красно-коричневого цвета, плотных и рыхлых; в них по сравнению с основной вмещающей массой содержание гематита выше в 2—5 раз. Оптические методы исследования не позволяют различать отдельные кристаллиты гематита. Как следует из рентгеновских и мессбауэровских исследований последних лет [22, 19, 14, 11], их размер в бокситах не превышает 10^{-7} м. Иногда преобладает фаза размерностью $2 \cdot 10^{-8}$ — $4 \cdot 10^{-8}$ м. В некоторых бокситах на долю "рентгеноаморфной" ($< 10^{-8}$ м) фазы приходится до 50 % всего гематита. На рентгенограммах гематит бокситов всегда дает несколько уширенные рефлексы.

При оценке бокситов гематит рассматривают обычно как менее неблагоприятный, чем гетит, минерал железа: считается, что он не реагирует с алюминатными растворами, лучше сгущается при отделении красных шламов. Так, по данным Е.Страла [47], скорость осаждения красного шлама бокситов Ямайки связана прямой линейной зависимостью с отношением гематит/гетит в бокситах (рис. 13).

Это не всегда так. Размер кристаллитов гематита в некоторых бокситах нередко оказывается мельче гетита ($8 \cdot 10^{-9}$ — 10^{-8} м).

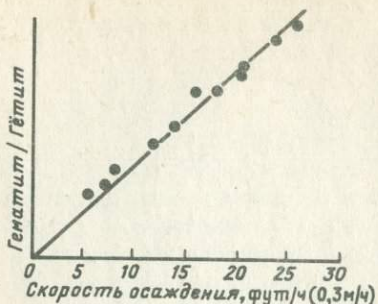


Рис. 13. Зависимость скорости осаждения красного шлама от гематит-гетитового отношения в бокситах. По Е. Строта, 1971 г.

Например, в гвинейских бокситах (Дебеле) количество такой "рентгеноаморфной" гематитовой фазы составляет 10–16 %, в меловых бокситах Северного Казахстана 14–15 % от всего количества гематита. Естественно ожидать, что такой тонкодисперсный гематит должен обладать высокими сорбционными свойствами, плохо осаждаться при отделении красных шламов, влияя на потерю щелочи.

Давно замечено, что рефлексы гематита бокситов на рентгенограммах испытывают сдвиг в сторону больших углов Брэгга [1, 22]. Монофракции гематита, выделенные из бокситов, содержат Al_2O_3 . Это означает, что при оценке бокситового сырья надо учитывать "невскрываемый" в процессе Байера Al_2O_3 , входящий в кристаллическую решетку гематита.

Давно замечено, что рефлексы гематита бокситов на рентгенограммах испытывают

Структура гематита

Кристаллическую структуру гематита первыми определили Л. Полинг и С. Хендрикс (L. Pauling, S. Hendricks, 1925 г.), которые одновременно расшифровали структуру корунда, изотипную гематитовой. Все последующие исследования подтвердили структурную модель гематита Л. Полинга и С. Хендрикса, были внесены лишь некоторые уточнения в координацию кислорода и установлена возможность вхождения Al, Ti, V и Cr в структуру гематита [37]. Для гексагональной элементарной ячейки гематита вычислены параметры a_0 и c_0 , приведенные в табл. 5. Наиболее тщательно вычислены параметры В. Кастальским и М. Уэскоттом [28].

Таблица 5

Параметры элементарной гексагональной ячейки гематита α - Fe_2O_3 по данным разных исследователей

$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	Авторы
5,029	13,73	Дэна и др., 1951 г.
5,0345	13,749	Дир и др., 1966 г.
5,04	13,72	Брэгг и др., 1967 г.
$5,038 \pm 0,002$	$13,772 \pm 0,012$	Р. Блейк и др., 1966 г.
5,0345	13,74	Кайер и др., 1960 г.
$5,0340 \pm 0,0007$	$13,752 \pm 0,003$	В. Кастальский и др., 1968 г.

$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	Авторы
5,0317	13,737	ASTM (13-534)
5,028	13,74	Х. Руксби, 1961 г.
$5,0347 \pm 0,002$	$13,746 \pm 0,002$	Г. Перине, Р. Лафон, 1972 г.

В структуре корунда и гематита атомы кислорода образуют слои, расположенные один над другим, как в плотнейшей гексагональной упаковке (рис. 14, *а*). Между слоями из атомов кислорода (*A* и *B*) находится слой из атомов Al (*C*). Треть позиций в слое *C* вакантна, так что атомы Al образуют гексагональные кольца с центрами в местах вакансий. Если взять три последовательных слоя атомов Al, то окажется, что вакансии поочередно занимают три возможные позиции. Атомы Al смещены из своих идеальных позиций к *C* так, что гексагональные кольца атомов Al в слое оказываются слегка гофрированными. В координационном полиэдре (тетраэдре $[\text{OAl}_4]$) (два расстояния Al — O укорочены, а два удлинены (см. рис. 14, *б*). Каждый атом Al оказывается несколько ближе к трем атомам O одного слоя кислорода, чем к трем атомам O другого такого же слоя. Гематит имеет аналогичную структуру (Г. Кребс, 1961 г.).

Р. Блейк, Р. Хессвик, Т. Золтан и др. [37] рассчитали все меж-

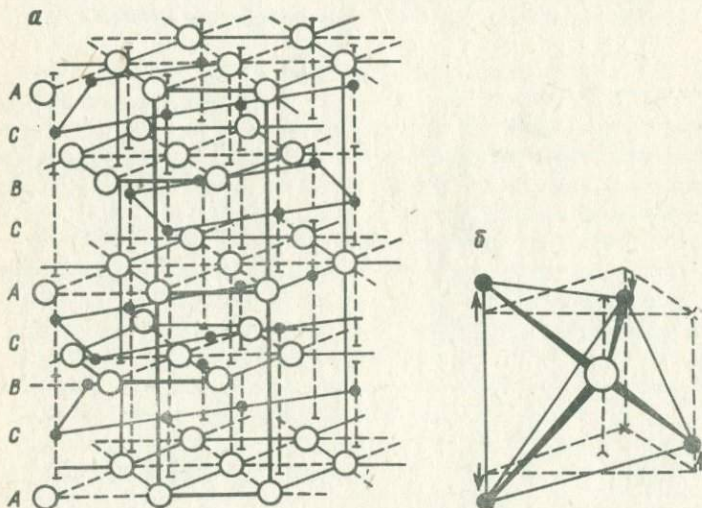


Рис. 14. Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ или гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: *а* — структура (крупные кружки — O, мелкие Al^{2+} или Fe), *б* — искаженный тетраэдр в структуре гематита или корунда. По Г. Кребсу, 1971 г.

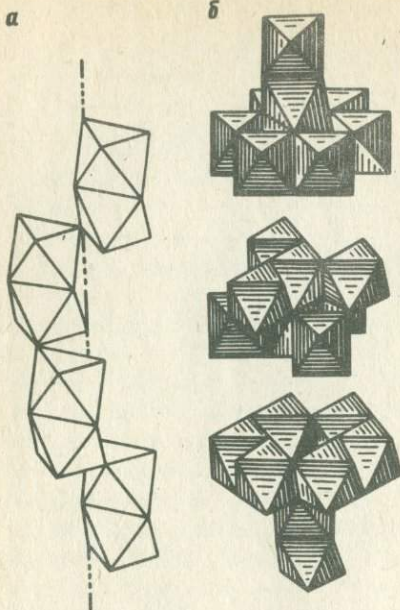


Рис. 15. Структура гематита а - Fe_2O_3 . По Н.В. Белову, 1957 г.:

а — тройная винтовая ось (левая) из спаренных октаэдров; б — элементарный ромбоэдр из октаэдров

атомные расстояния в структуре гематита. По их данным, структуру гематита можно описать как состоящую из октаэдрических слоев гиббситового типа, шесть раз повторяющихся вдоль оси C (рис. 15, 16). Последовательные расположенные октаэдрические слои связаны друг с другом в результате сочетания инверсии всех октаэдров около центра их горизонтальных плоскостей и поворотом на 60° слоев около вертикальной инверсионной оси третьего порядка. По их данным, октаэдры FeO_6 в структуре гематита оказались еще более искаженными, чем предполагалось ранее (рис. 17). Одни расстояния между кислородом ($O_1 - O_5$) — $2,775 \text{ \AA}$, а другие ($O_1^1 - O_4^5$) — $2,888 \text{ \AA}$, в другой же базальной плоскости расстояние ($O_4 - O_5$) — $2,669 \text{ \AA}$, а ($O_1 - O_2$) — $3,035 \text{ \AA}$. Атом железа связан с кислородом расстояниями $1,945$ и $2,116 \text{ \AA}$.

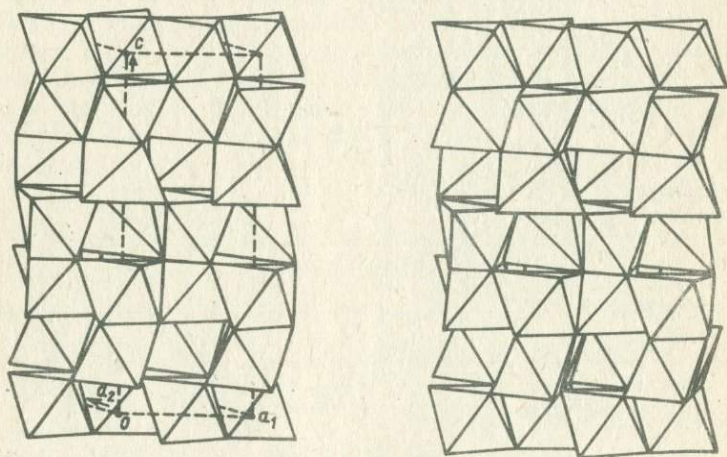


Рис. 16. Стереоскопическое изображение структуры гематита с оконтуренной гексагональной элементарной ячейкой (пунктир). По Р. Блейку и др., 1966 г.

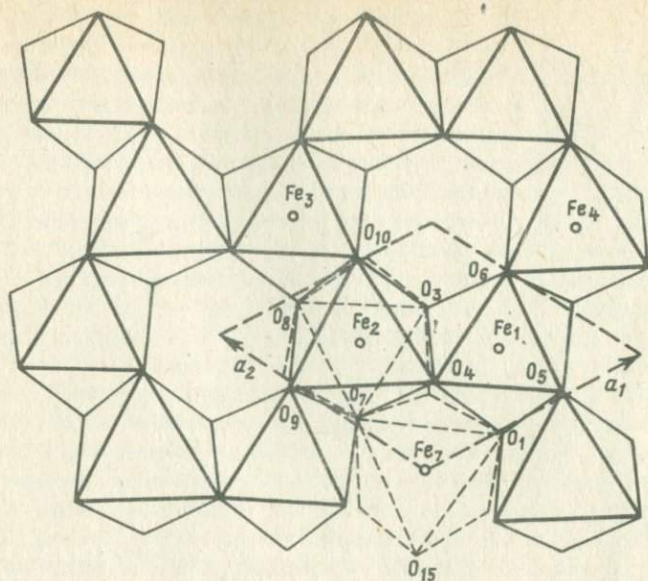


Рис. 17. Октаэдрический слой структуры α - Fe_2O_3 с оконтуренной гексагональной элементарной ячейкой. По Р. Блейку, 1966 г.

Видно, что в одной базальной плоскости (толстая линия) перемежаются более "крупные" и более "мелкие" плоскости октаэдров, что вызвано разницей в расстояниях $\text{O} - \text{O}$. Октаэдр (пунктир) с Fe_5 в следующем ниже слое, с Fe_7 в следующем выше слое. Ось c перпендикулярна к рисунку.

Эти искажения вызваны местными силами взаимодействия (притяжения и отталкивания).

Если исходить из принадлежности элементарной ячейки гематита к ромбоэдрической сингонии, то такая ячейка содержит две формульные единицы Fe_2O_3 и имеет такую же структуру, как соединения Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_3 и TiO_2 , что указывает на возможность их "взаимосмесимости". В структуре этих соединений можно выделить перемежающиеся слои анионов и катионов, причем катионы лежат на оси третьего порядка, а анионы связаны инверсионной осью. На рис. 15, а показана структура, состоящая из октаэдров FeO_6 , попарно соединенных между собой общей гранью и образующими бесконечную цепь вдоль ромбоэдрической оси [5]). Из-за электростатических и обменных взаимодействий катионы и анионы смещены из идеальных положений, в результате чего слои оказываются деформированными. В реальных октаэдрах FeO_6 , где Fe находится в центре, три атома кислорода (общая грань двух соседних октаэдров) расходятся под действием сил притяжения, а других три атома кислорода в анионных слоях — сходятся, экранируя положительные заряды.

Исследование особенностей магнитной структуры гематита представляет большой интерес для возможностей установления в нем изоморфной примеси немагнитных атомов (Al, V, Ga и др.) с помощью мессбауэровской спектроскопии. Для этого надо знать, что происходит с магнитной структурой гематита в результате вхождения в его кристаллическую структуру других атомов, не нарушают ли они магнитную упорядоченность структуры гематита.

Искажения в структуре α -Fe₂O₃ связаны с энергией обменных взаимодействий в магнитной структуре минерала. В кристаллической структуре типа корунда (в гексагональной упаковке) есть четыре типа обменного взаимодействия — Γ_a , Γ_b , Γ_c и Γ_d (табл. 6). Наибольшей энергией обладают связи Γ_a и Γ_b , так как для них угол катион — анион — катион допускает значительное перекрытие d -орбит катиона с p -орбитами аниона. Роль связей Γ_c и Γ_d в косвенном обменном взаимодействии в структуре не существенна. Однако благодаря небольшому расстоянию между соседними катионами вдоль тригональной оси возможно также обменное взаимодействие, в результате перекрытия $3d$ -орбит катионов [5].

Таблица 6

Межатомные сверхобменные взаимодействия, их относительное число (n) в структуре и знак, а также угол связи катион — анион — катион для α -Fe₂O₃ и Cr₂O₃ [5]

Тип взаимодействия	n	α -Fe ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃	
		Знак	Угол, °	Знак	Угол, °
Γ_a	6	—	132	+	133
Γ_b	3	—	118	—	121
Γ_c	3	+	94	—	93
Γ_d	1	—	87	—	82

К. Шалл, В. Страузер, Е. Воллан (К. Shull et al., 1951 г.) одни из первых установили с помощью нейтронографии, что в интервале температур от -20 до $+675^\circ\text{C}$ магнитные моменты ионов Fe³⁺ направлены перпендикулярно к тригональной (ромбоэдрической) оси, а при понижении температуры ниже -20°C (по другим данным -10 — 13°C) они поворачиваются вдоль этой оси. По своим магнитным свойствам гематит при температуре ниже 260 — 263 K (T_M — переход Морина) — антиферромагнитен, т. е. его полный магнитный момент равен нулю, а спины антипараллельны и направлены вдоль одной тригональной оси. Выше 260 — 263 K гематит становится слабым ферромагнетиком, его полный магнитный момент не равен нулю, он обнаруживает слабый нескомпенсирован-

ный антиферромагнетизм, т. е. наличие слабой результирующей самопроизвольной намагниченности. Это связано с магнитной симметрией в расположении спинов магнитных ионов (F. Vander Woude, 1966 г.). В этом интервале температур спины перпендикулярны к тригональной оси симметрии (рис. 18). По нейтронографическим данным И. Дзялошинского, при изменении магнитной симметрии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в момент перехода Морина возможен "выход" магнитных моментов из своих плоскостей, что приводит к слабой нескомпенсированности магнитных моментов, их сумма становится неравной нулю, но эта самопроизвольная намагниченность $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ слаба, так как обусловлена не обменными силами взаимодействия, а магнитными силами решетки минерала (I. Dzyaloshinsky, 1958 г.). По другим данным, слабый ферромагнетизм гематита обусловлен незначительным углом между спинами двух магнитных подрешеток [46].

Исследования показали, что при изоморфном вхождении немагнитных ионов Mn, Ga и других в кристаллическую решетку гематита область слабого ферромагнетизма его расширяется. Температура Морина (переход в антиферромагнитное состояние) понижается от 260 — 263 К (— 10 — 13° С) до 213 — 221 К (— 52 — 60° С), т. е. антиферромагнитное скомпенсированное магнитное состояние (переход Морина) наступает при более низкой температуре. Это результат изменения в силах косвенного обменного взаимодействия, которое осуществляется путем $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, а путем $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Al} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$ (P. Besser et al., 1967 г.; P.A. Восканян, 1973 г.). Данных о том, как влияет степень изоморфного замещения $\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+}$ в кристаллической решетке на T_M , в литературе нет. С ростом степени замещения от нескольких до почти 20 мол. % Al_2O_3 убывает размер кристаллитов Al-гематита. А при очень малом размере кристаллитов даже чистого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ переход Морина при температуре 263 К не происходит, и остаточная намагниченность, т. е. слабый ферромагнетизм, сохраняется вплоть до — 263° С (10 К) [46].

Влияние состава гематита (имеются в виду "изоморфные" атомы V, Al, Ga и др.) на его магнитное поведение изучали С. Ширейн, Д. Кокс и С. Руби [43] на примере соединений типа $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ и др., т. е. с примесью магнитоинертных ионов. Д. Кокс, С. Ширейн и С. Руби в своей работе 1962 г. показали, что вхождение V в гематит вызывает лишь эффект магнитного

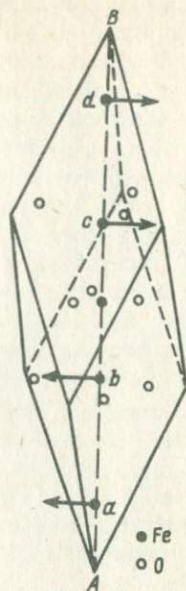


Рис. 18. Магнитная структура гематита (элементарная ячейка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). По Ф. Ван дер Вуду, 1966 г.

Направление AB совпадает с тригональной осью. Стрелками указано направление спинов в пределах температур от — 13° до +680° С.

разбавления. В области концентраций V^{3+} 0,5—1 снижается температура перехода в парамагнитное состояние (точка Нееля T_N) с 948 до 455 К, но магнитное упорядочение гематита изменяется очень мало, т. е. не происходит никакого атомного упорядочения атомов Fe и V в структуре, а сохраняется характер магнитного упорядочения α - Fe_2O_3 . Если бы возникло такое упорядочение, т. е. образовалось соединение $FeVO_3$ (типа ильменита), то характер косвенного обменного взаимодействия сразу изменился бы: Γ_a , Γ_b и Γ_d были бы равны 0, а связи Fe — O — V — O — Fe были бы очень слабы и температура Нееля у такого соединения стала бы такой же низкой, как у ильменита (~ 50 К). Примерно то же самое можно сказать про систему гематит — Al^{3+} . Немагнитные ионы Al^{3+} , изоморфно беспорядочно входящие в кристаллическую структуру гематита на места Fe^{3+} , не меняют характера магнитного упорядочения гематита, они лишь "разбавляют" магнитный порядок α - Fe_2O_3 по мере увеличения степени изоморфного замещения Fe^{3+} немагнитными ионами. Это "разбавление" сказывается на мессбауэровских параметрах, в частности, на величине эффективного внутреннего магнитного поля на ядрах Fe^{57} — $H_{эфф}$, которая убывает линейно от 515 до 480 кЭ по мере увеличения степени замещения гематита от 0 до 30 мол. % Al_2O_3 и может быть использована, таким образом, для установления в гематите степени замещения Fe — Al [22, 27, 19].

Изоморфизм Fe^{3+} — Al^{3+} в гематитах (Al-гематиты)

Впервые гематит, содержащий изоморфную примесь алюминия, был установлен в 1957 г. С.И. Бенеславским и И.Л. Скрипко в железистых бокситах Татарского месторождения Енисейского края и назван алюмогематитом. Они обратили внимание на некоторое смещение линий гематита бокситов на рентгенограммах. Величины межплоскостных расстояний были меньше эталонных, что объяснялось меньшим радиусом иона Al^{3+} (0,57 Å) по сравнению с радиусом иона Fe^{3+} (0,67 Å). Ранее В. Хансен и Л. Браунмиллер (В. Hansen, L. Brownmiller, 1928 г.) получили твердый раствор Al_2O_3 в Fe_2O_3 и установили, что это гематит. По их мнению, предел изоморфной примеси Al_2O_3 в гематите — 15 %.

Одну из первых попыток оценить степень изоморфизма Fe — Al в гематите бокситов сделал Ю. И. Ким (1970 г.) на образцах из Северного Казахстана. Он построил калибровочные графики для смеси α - Fe_2O_3 — α - Al_2O_3 , основываясь на величинах d_{110} и d_{116} гематита и корунда (рис. 19). По его данным, количество Al_2O_3 в бокситах Северного Казахстана колебалось от 3 до 9 мол. %.

К. Шоймар (K. Solymár, 1970 г.) и Д. Бардоши (Gy. Bárdossy, 1975 г.), изучавшие минералы железа в бокситах Венгрии и других стран с помощью рентгеноструктурного анализа, считают, что степень замещения Fe — Al в гематитах бокситов не превышает 3 мол. % Al_2O_3 .

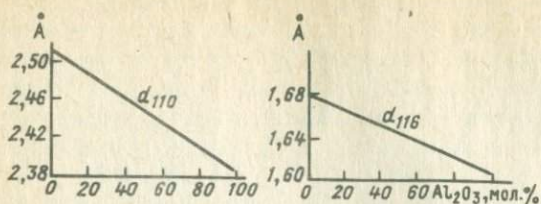
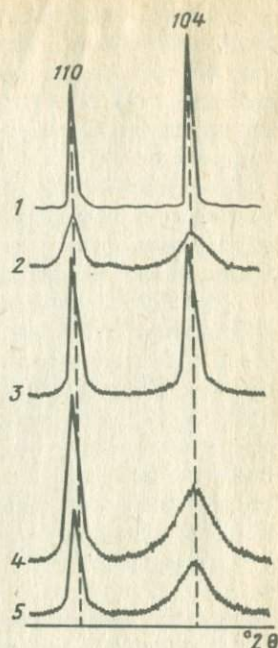


Рис. 19. Калибровочные графики для определения Al в Al-гематите. По Ю.И. Киму, 1970 г.

Рис. 20. Дифрактограммы различных гематитов: эталонного, природного, хорошо окристаллизованного (кривая 1); природного из латеритной почвы Трансвааля (кривая 2), синтетического из ферригидрита, с 5 мол. % Al (кривая 3), то же, с 15 мол. % Al (кривая 4), синтетического, из Al-гематита с 5 мол. % Al; при 320° С (кривая 5). По У. Швертману, Р. Фитцпатрику и Ж. Леру, 1977 г.



Al-гематиты в природных объектах пока изучены очень слабо, что, вероятно, связано с трудностями методического характера. Из числа немногих работ, посвященных этому вопросу, следует упомянуть исследования Д. Наона (D. Nahon, 1976 г.), установившего Al-гематит в Fe-кирассах Западного Сенегала и Мавритании, а также У. Швертмана, Р. Фитцпатрика и Ж. Леру [41], описавших особенности Al-гематита из тропических почв Бразилии и Трансвааля. Они отмечают, что помимо постоянно наблюдающегося уменьшения межплоскостных расстояний у почвенного гематита, характерно, что некоторые его рефлексы на дифрактограммах (110), (113) и (300) оказываются более узкими и острыми, чем все остальные. Так, два сильных отражения гематита — (104) и (110) — обычно имеют одинаковую ширину на половине высоты пика, а в тропических почвах пик (104) Al-гематита оказывается вдвое шире пика (110) (рис. 20). Эти исследователи объясняют такое дифференциальное уширение отдельных рефлексов неупорядоченностью структуры (особенно по оси *c*) почвенных Al-гематитов и мелким размером кристаллитов, которые, по их мнению, формировались из Al-ферригидрита. Это подтверждается и опытами, при которых Al-гематит получали из ферригидрита в водной суспензии при температуре 70° С и pH 7 и 5,6 в присутствии Al. По мере увеличения в системе количества Al, на дифрактограммах полученных Al-гематитов отмечался все более сильный сдвиг всех и уширение отдельных рефлексов. При отсутствии Al в растворе синтезировался гематит, который давал стандартную дифрактограмму.

Следует подчеркнуть, что неупорядоченный Al-гематит, подобный почвенному, был получен также из Al-гетита при нагревании при 320° С. Уширение линий Al-гематита на дифрактограммах сохранялось и после нагревания при 600° С. Ш. Жано и др. [22] также отмечали на дифрактограммах Al-гематитов латеритов уширение рефлексов (*hkl*) по сравнению с (*hko*), а Г. Перине и Р. Лафон [35] — усиление относительной интенсивности рефлексов (*hko*) Al-гематита из бокситов Франции. Однако эти факты они объясняют не нарушением упорядоченности кристаллической решетки гематита, а пластинчатой формой кристаллов.

В 1970 г. появились совершенно новые данные об Al-гематитах в бокситах. Это были результаты комплексного изучения минералов Fe в бокситах химическим, рентгеноструктурным, ДТА и мессбауэровским методами, проведенного французскими исследователями [22, 19, 27]. Ими впервые применительно к бокситам был использован новый метод — мессбауэровская спектроскопия. Основываясь на свойстве гематита — сохранять свою магнитную упорядоченность при вхождении немагнитных катионов в структуру на места Fe³⁺, Ш. Жано и другие [22] составили эталонировочную зависимость между величиной степени изоморфного замещения Fe — Al в Al-гематите α — (Fe_{1-x}Al_x)₂O₃ и мессбауэровским параметром $H_{\text{эфф}}$ — величиной эффективного внутреннего магнитного поля на ядрах Fe³⁺. Чистый хорошо окристаллизованный, "массивный" гематит имеет шестипиковый мессбауэровский спектр при комнатной температуре с $H_{\text{эфф}}$, равным 515 кЭ, квадрупольным расщеплением 2ϵ , составляющим 0,17 мм/с и изомерным сдвигом δ , равным 0,58 мм/с. При вхождении в структуру гематита Al³⁺ наблюдается почти линейное уменьшение величины $H_{\text{эфф}}$ (табл. 7) с ростом степени замещения [27].

Таблица 7

Зависимость $H_{\text{эфф}}$ — степень замещения (Al₂O₃, мол. %) в Al-гематите

$H_{\text{эфф}}$, кЭ	Al ₂ O ₃ , мол. %	$H_{\text{эфф}}$, кЭ	Al ₂ O ₃ , мол. %
515	0	499	15
509	5	490	25
504	10	480	30

По данным Ш. Жано и Г. Жибера (Ch. Janot, H. Giber, 1970 г.), Al-гематит α — (Fe_{0,9}Al_{0,1})₂O₃ имеет параметр a_0 (в ромбоэдрической установке) 5,39 Å вместо 5,42 Å. В таком твердом растворе Al в гематите точка Нееля смещается с 675 до 611° С. Это естественно, так как атомы Al, имеющие результирующий спин, равный нулю, не взаимодействуют со спинами атомов Fe. У Al-гематита α — (Fe_{0,77}Al_{0,23})₂O₃ параметр a_0 уже 5,372 Å, а угол α 55° 22' по

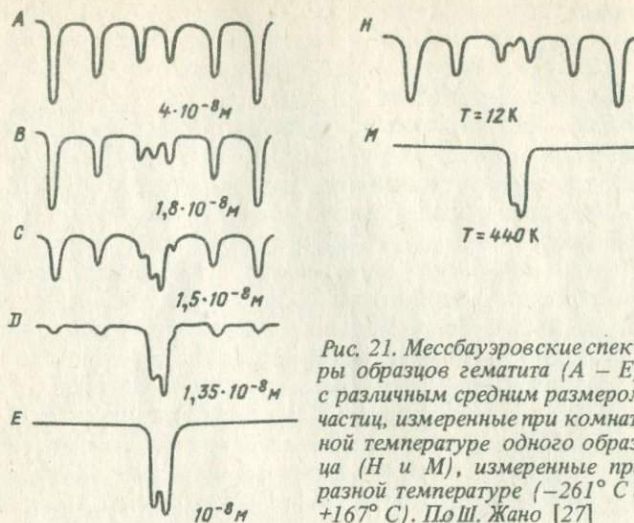


Рис. 21. Мессбауэровские спектры образцов гематита (A – E) с различным средним размером частиц, измеренные при комнатной температуре (H и M), измеренные при разной температуре (-261°C и $+167^{\circ}\text{C}$). По Ш. Жано [27]

сравнению с $\alpha 55^{\circ}17'$ у чистого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Точка Нееля — переход в парамагнитное состояние — становится $\sim 540^{\circ}\text{C}$ [46].

Известно, что если частицы гематита или Al-гематита или любого другого магнитоупорядоченного соединения слишком малы, то вещество находится в состоянии, называемом суперпарамагнитным, когда каждая частичка обладает индивидуальным магнитным порядком. В этом случае достаточно термической энергии, чтобы вызвать беспорядочные флуктуации этих магнитных моментов, их беспорядочную ориентировку. Такое скопление микродоменов рассматривается как парамагнитная система.

Наличие суперпарамагнитной фазы (СПМФ) окисла Fe в образце проявит себя на спектре, измеренном при комнатной температуре, асимметричным центральным дублетом, который не изменится при умеренном нагреве от 200 до 400°C и превратится в секстет при понижении температуры, например, до -196°C (жидкий азот).

Постепенное сокращение дублета СПМФ при охлаждении и температура появления на спектре шести пиков гематита являются функцией размера кристаллитов этого минерала. Понижая температуру, мы переводим тонкодисперсный гематит из парамагнитного состояния (из-за мелкого размера его частиц) в состояние магнитоупорядоченное ферро- или антиферромагнитное. Момент этого перехода — определенная температура — будет соответствовать определенному размеру кристаллитов. Другими словами, температура, при которой исчезает дублет на спектре и появляются шесть пиков гематита, будет различной для гематита разной размерности [46, 27]. На рис. 21 видно, какому размеру частиц гематита соответствует какой вид спектра при комнатной температуре (A – E) и, наоборот, каков вид спектра одного и того же образца, снятого при

разных температурах ($H - M$).

По данным Ш. Жано, Г. Жибер, Р. Биз и др. [22, 19, 27], гематит суперпарамагнитен (СПМ) при комнатной температуре, если его частицы $< 80 \text{ \AA}$ ($8 \cdot 10^{-9} \text{ м}$), а при температуре жидкого азота, если его частицы $< 30 \text{ \AA}$ ($3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$).

В бокситах нередко совместно присутствует гематит с кристаллитами размером $> 8 \cdot 10^{-9} - 10^{-8}$ и $< 8 \cdot 10^{-9} - 10^{-8} \text{ м}$. Мессбауэровский спектр такого гематита при температуре 23° C будет состоять из суперпозиции центрального дублета гематита ($< 8 \cdot 10^{-9} \text{ м}$) и шести пиков гематита ($> 8 \cdot 10^{-9} \text{ м}$). Охлаждая образец, можно зафиксировать температуру, при которой СПМ-гематит перейдет в магнитоупорядоченное состояние и даст свой вклад в шестипиковую составляющую более крупного гематита. На этом и основано мессбауэровское определение количества СПМ-гематита в бокситах. Невозможно определить степень изоморфного замещения СПМ-гематита, так как нет эталонировочной кривой зависимости $H_{\text{эфф}}$ при температуре жидкого азота от степени мольного замещения $\text{Fe} - \text{Al}$ в гематите. В большинстве бокситов размер кристаллитов Al -гематита $> 8 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, хотя в отдельных типах на долю СПМ-гематита приходится от 10 до 50 % всего $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Такая фаза гематита рентгеноструктурным анализом не устанавливается.

Итак, величина внутреннего магнитного поля $H_{\text{эфф}}$, которая служит параметром для определения степени замещения $\text{Fe} - \text{Al}$ в гематите, не зависит от размера кристаллитов, если они $> 8 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Чистый гематит без примесей, при разном размере частиц сохраняет одну и ту же величину $H_{\text{эфф}}$, равную 515 кЭ [46, 27].

При работе с природными образцами для расшифровки состава окислов и гидроокислов Fe приходится снимать спектры в разных режимах: при комнатной температуре, после прокаливании при $400 - 700^\circ \text{ C}$, при охлаждении до 196° C и т. д. Без этого нельзя установить, какой фазе, кроме СПМ-гематита, принадлежит дублет Fe^{3+} на спектре, так как в бокситах парамагнитными железосодержащими минералами являются СПМ-гетит (правда, при размере частиц $< 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$), гетит с высокими степенями замещения $\text{Fe} - \text{Al}$, шамозит, Fe -содержащие каолинит, корунд, бемит, гиббсит, диаспор. Для расшифровки всегда следует использовать также данные рентгена и ИК-спектроскопии.

С помощью эффекта Мессбауэра в латеритных Fe -бокситах Африки (рис. 22) установлены Al -гематиты со степенями замещения от 12 до 17 мол. % Al_2O_3 , размерностью от $2 \cdot 10^8 - 4 \cdot 10^8$ до 10^7 м [22, 19]. В карстовых бокситах Северного Казахстана и Сибири степень изоморфного замещения в Al -гематитах колеблется от 5,5 до 17 мол. % [14]. В гематите бокситов Среднего Тимана (рис. 23) установлено от 3 до 8 мол. % Al_2O_3 [6, 11].

На мессбауэровских спектрах гематита и Al -гематита следует обращать внимание на величину полуширины крайних пиков спектра, замеренную на половине высоты ($\Gamma/2 \text{ мм/с}$). Величина $\Gamma/2$ зависит от размера частиц, от степени совершенства кристаллической струк-

туры, а также от равномерности распределения степени замещения в минерале. В сущности она является аналогом ширины, измеренной на половине высоты пиков ($I, \Delta I / 2$) рентгеновских дифрактограмм ($\text{в } ^\circ 2\theta$), или величины относительной интенсивности дифрактометрических пиков ($I_{\text{отн}}$), представляющей отношение интегральной интенсивности пика ($I_{\text{инт}}$) к интенсивности, замеренной в максимуме пика гематита ($I_{\text{макс}}$), также отражающих состояние окристаллизованности, степень упорядоченности решетки, гранулометрии и т. д.

Сравнение спектров (при 23°C) чистого гематита ($s H_{\text{эфф}} = 515 \text{ кЭ}$) со спектрами Al-гематитов из разных месторождений бокситов показывает, что по мере убывания $H_{\text{эфф}}$ от 515 до 496 кЭ, т. е. по мере роста степени замещения от 0 до $\sim 18 \text{ мол. \% Al}_2\text{O}_3$ увеличивается полуширина пиков на мессбауэровских спектрах, как свидетельство того, что в кристаллической решетке нарастают искажения, убывает размерность и т. д. (рис. 24).

Другой мессбауэровский параметр — квадрупольное расщепление 2ϵ — возрастает по мере замещения Fe алюминием в решетке гематита, что связано с увеличением искажения ромбоэдра по мере вхождения Al^{3+} на места Fe^{3+} . Еще в большей степени на величину 2ϵ влияет величина размера кристаллитов гематита. Иногда по изменению величины 2ϵ судят о размерности гематита или Al-гематита в бокситах [22]. Так, при 2ϵ гематита, равном 0,20–0,22 мм/с, размер его частиц $< 10^{-7}$ и $> 4 \cdot 10^{-8}$ м, при 2ϵ 0,28–0,29 мм/с — примерно $2 \cdot 10^{-8}$ м, при 2ϵ 0,30–0,31 — $< 2 \cdot 10^{-8}$ м.

У чистого хорошо окристаллизованного гематита 2ϵ составляет 0,17 мм/с ($\geq 10^{-7}$ м), а у суперпарамагнитного гематита с размером зерен от $3 \cdot 10^{-9}$ до $8 \cdot 10^{-9}$ м параметр 2ϵ равен 0,55 мм/с. Так, размер кристаллитов Al-гематита в бокситах Среднего Тимана колеблется от $4 \cdot 10^{-8}$ до 10^{-7} м, есть также частицы около $2 \cdot 10^{-8}$ м и $< 2 \cdot 10^{-8}$ м, если судить по величине 2ϵ , меняющейся от 0,20 до

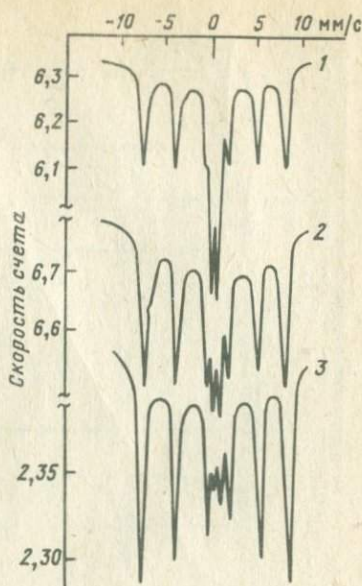


Рис. 22. Мессбауэровские спектры боксита, содержащего $\sim 17 \text{ \% Al}$ -гематита с 12 мол. $\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ (размер частиц $> 400 \text{ \AA}$) и $\sim 23 \text{ \%}$ суперпарамагнитной Al — Fe-фазы (СПМФ) ($\sim 50 \text{ \AA}$), а также примеси ($\sim 5 \text{ \% Al}$ -гематита и $\sim 5 \text{ \% Fe}_2\text{O}_3$, входящего в минералы алдминистра). По Ш. Жано, Г. Жилберу и др., 1971 г.

1 — спектр, измеренный при комнатной температуре, 2 — то же, для прокаленного при 400°C образца, 3 — измеренный при температуре жидкого азота -196°C .

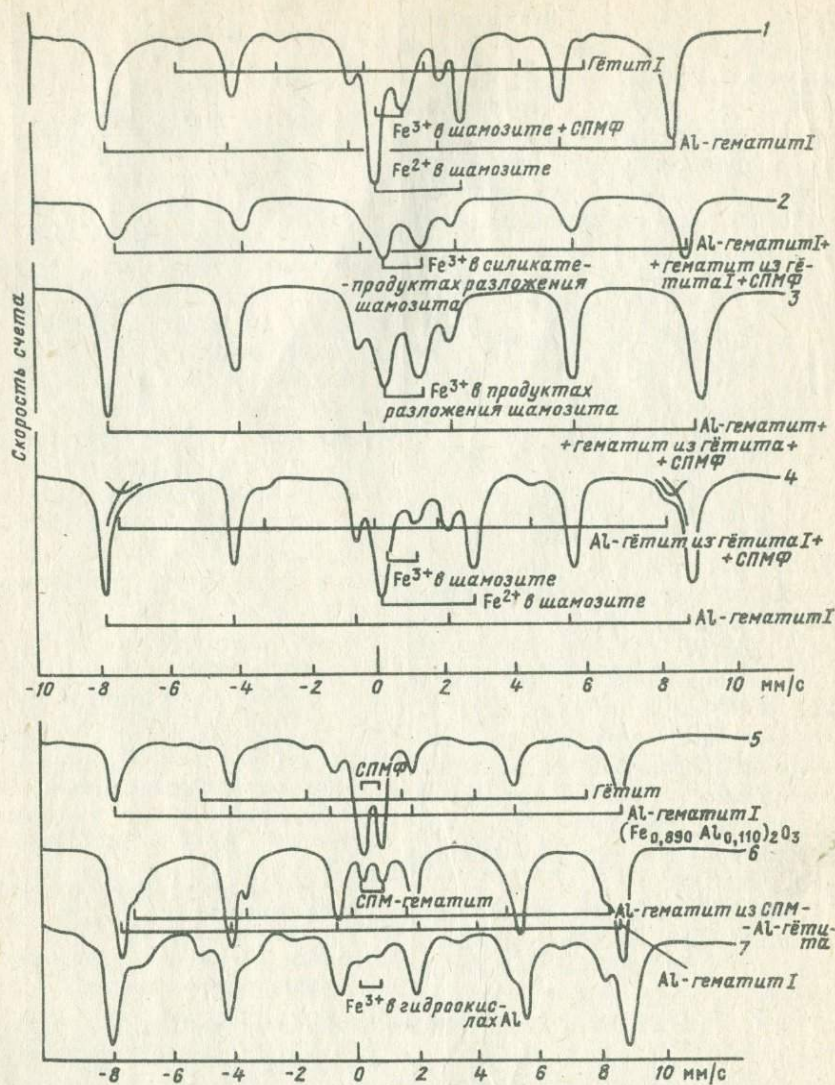


Рис. 23. Мессбауэровские спектры бокситов Среднего Тимана (1-4) и месторождения Дебеле (5-7), измеренные при 23° С (1, 2, 5, 6) и -196° С (3, 4, 7) для исходных (1, 3, 5, 7) и прокаленных при 600° С (2, 4, 6) образцов. По Т.В. Ткачевой

0,34 мм/с. Кроме частиц такой размерности, есть еще суперпарамагнитная фаза (СПМФ) гематитового состава (до 4 %) с размером частиц $< 8 \cdot 10^{-9}$ м.

В бокситах Северного Казахстана 2ϵ гематита меняется от 0,18 ($> 4 \cdot 10^{-8}$ м) до 0,40 мм/с ($< 2 \cdot 10^{-8}$ м). СПМ-гематит с раз-

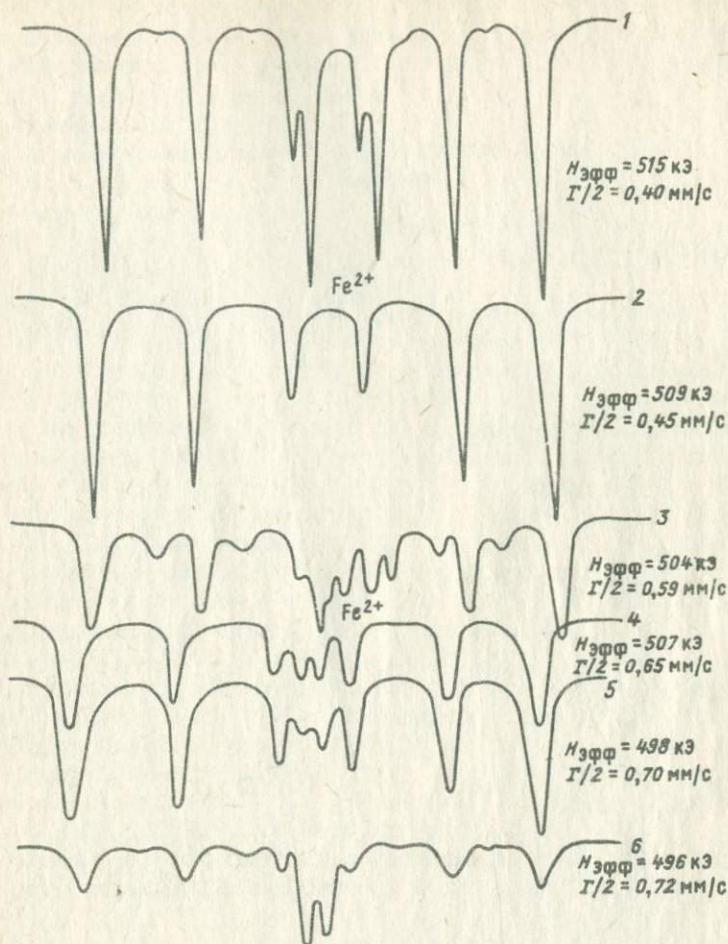


Рис. 24. Мессбауэровские спектры, измеренные при температуре 23°C , гематита (1) и Al-гематитов разной степени замещения $\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+}$ (2-6) из бокситов разных месторождений (1-КМА; 2-Средний Тиман; 3 и 5 - Казахстан, Аят; 4 - Казахстан, Аркалык; 6 - Дебеле, Гвинея)

мером частиц $< 8 \cdot 10^{-9}$ м составляет не более 3-4 %. Примерно такого же размера частицы у гематита в бокситах Аркалыка, где СПМ-фаза гематитового состава составляет 4-5 %.

Чрезвычайной "мелкостью" отличаются Al-гематиты из месторождений Чадобецкого поднятия ($< 2 \cdot 10^{-8}$ м), в них СПМ-гематита - 1,5 - 5 %. Очень мелкие размеры частиц характерны для Al-гематитов месторождения Дебеле (Гвинея). 2ϵ колеблется в них от 0,22 ($\geq 4 \cdot 10^{-8}$ м) до 0,36 мм/с ($< 2 \cdot 10^{-8}$ м), СПМ-гематит ($< 8 \cdot 10^{-9}$ м) составляет 1,5-3%, или 7-11% от общего количества Fe_2O_3 в боксите. Гематит в бокситах СУБРа (маркич и яшмовид-

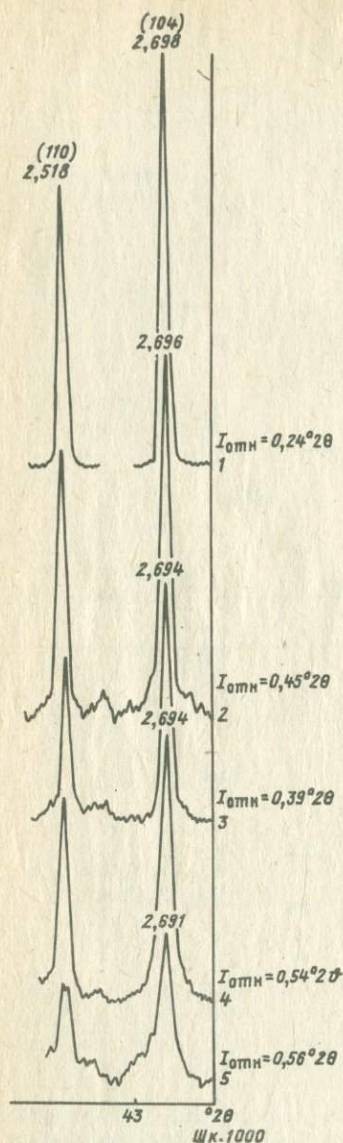


Рис. 25. Сопоставление дифракционных рефлексов (104) и (110) гематита (1) и Al-гематитов разной степени замещения из бокситов Среднего Тимана (2, 3) и Гвинеи (4, 5)

ных) отличается более крупными размерами частиц ($> 4 \cdot 10^{-8}$ м) при 1,5–2% СПМ-гематита. Al-гематиты и гематиты в бокситах очень редко достигают размера хорошо окристаллизованного гематита, у которого отдельные кристаллиты имеют размер $> 10^{-7}$ м.

Оценку размерности гематита и Al-гематита в бокситах можно проводить и по величине ширины пиков на половине их высоты (1 или $\Delta \frac{1}{2}$) на дифрактограммах бокситов, по изменению величины $I_{отн} = I_{инт}/I_{макс}$ пиков гематита [6], а также по мессбауэровскому параметру $\Gamma/2$ — полуширине полос гематита на мессбауэровских спектрах. На рис. 25 показано, как меняются величины l от $0,3$ до $0,6^\circ 2\theta$ и $I_{отн}$ от $0,24^\circ 2\theta$ у хорошо окристаллизованного чистого до $0,70^\circ 2\theta$ у тонкодисперсного, замещенного на 18 мол. % Al_2O_3 гематита. Параметр $\Gamma/2$ тоже меняется от $0,45$ до $0,70$ мм/с (рис. 26). Подобная оценка весьма приблизительна, так как уже говорилось, на величину l , $I_{отн}$ и $\Gamma/2$ влияет не только размер кристаллитов, но и степень окристаллизованности гематита, а также распределение степени изо-



Рис. 26. Зависимость величины полуширины полос на мессбауэровских спектрах ($\Gamma/2$), а также ширины (l) и относительной интенсивности ($I_{отн}$) отражения (104) на дифрактограммах от степени замещения $Fe^{3+} - Al^{3+}$ в гематите

морфного замещения Fe — Al в его кристаллической структуре. В Al-гематитах все эти три особенности обычно сочетаются: чем больше степень замещения гематита алюминием, тем меньше размер его кристаллитов, тем ниже степень их окристаллизованности и упорядоченности.

Изоморфизм $Fe^{3+} - Al^{3+}$ в синтезированных Al-гематитах

Al-гематиты получают различными способами; классическим является метод осаждения солей Al и Fe с последующим прокаливанием полученного осадка в электропечи.

Второй способ получения Al-гематита менее корректен: синтезированные Al-гетиты прокаливают при температуре $400^{\circ}C$ [22] или $600^{\circ}C$ [14], считая, что при этом Al-гетит полностью переходит в Al-гематит. По данным ИКС температура $600^{\circ}C$ достаточна для формирования $\alpha-Fe_2O_3$. Однако, гематит, полученный после прокаливания гетита при $700^{\circ}C$ (1 ч), имеет еще довольно уширенные рефлексы на дифрактограммах и при $1100^{\circ}C$ выделяет еще около 8% H_2O (устное сообщение К.С. Ершовой, ВИМС). По всей вероятности, прокаливания при $600 - 700^{\circ}C$ в течение 1 ч недостаточно для получения гематита с упорядоченной структурой и стехиометрическим составом $\alpha-Fe_2O_3$. Переход Al-гетита в Al-гематит должен осуществляться или при еще более высокой температуре, или при более длительном (3 ч) прокаливании при $700^{\circ}C$.

О том, что не существует полной серии твердых растворов между гематитом ($\alpha-Fe_2O_3$) и корундом ($\alpha-Al_2O_3$), получаемых при атмосферном давлении, известно очень давно. По В. Хансену и Л. Браунмиллеру (W. Hansen, L. Brownmiller, 1928 г.), это 10–15 вес. % Al_2O_3 в Fe_2O_3 при $1200^{\circ}C$, по Р. Ричардсу и Д. Уайту [38], это 16,5 вес. % Al_2O_3 при $1300-1370^{\circ}C$.

Эти работы получили свое дальнейшее развитие в исследованиях А. Муана и С. Джи [32] о фазовых равновесиях $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ на воздухе ($2,06 Pa O_2$) при давлении в $9,8 Pa O_2$ в интервале температур $1085^{\circ} - 1725^{\circ}C$. Большинство материала они получали при соосаждении нитратов Fe и Al в различных пропорциях. Фазы определялись рентгеном — съемка велась обычно на скоростях $1/5^{\circ} 2\theta$ /мин. На воздухе при температуре $< 1380^{\circ}C$ присутствуют следующие фазы: Al-гематит, Fe-корунд и твердый раствор $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ (в соотношении 1:1). Последняя фаза находится в равновесии с Al-гематитом и Fe-корундом только при температурах выше $1318^{\circ}C$. Высказывается предположение, что твердый раствор $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ ($\approx 1:1$) устойчив и при низких температурах, но скорость его формирования из окислов до 1318° столь мала, что он становится "видным" только при ее достижении. Температуру $\sim 1320^{\circ}C$ А. Муан и С. Джи считали пределом устойчивости для твердых растворов гексагональных систем. Распад этой фазы настолько медленен, что она практически сохраняется при низких

температурах. По их данным пределом замещения Fe — Al в гематитах является 15—18 %.

Результаты рентгеновского изучения твердых растворов $Fe_2O_3 - Al_2O_3$, которые получили А. Муан и С. Джи, не подтвердили правило Вегарда, и экспериментальная кривая (для d_{124}) отклонилась от теоретической для гематита — корунда. Это не случайно, так как Л. Вегард (L. Vegard, 1921 г.), Л. Вегард и Х. Дал (L. Vegard, H. Dale, 1928 г.) установили эмпирическое правило линейного отношения параметров элементарной ячейки и состава для бинарных твердых растворов в кубической системе. Одним из обязательных условий считалось близкое сходство свойств взаимозамещающих ионов. Это правило позднее без дополнительной проверки стали применять к некубическим кристаллическим системам. Так, ионы Fe^{3+} и Al^{3+} в значительной мере отличаются друг от друга, а гетит и диаспор, гематит и корунд не принадлежат к кубической системе. Почти все исследователи, в дальнейшем изучавшие бинарные твердые растворы, отмечают, что последние не подчиняются линейной зависимости Вегарда.

Факты, которые привели А. Муан и С. Джи, далеки от той природной обстановки, в которой происходило формирование Al-гематита в бокситах (температура в тропиках составляет 23—25° С, достигаая на поверхности, прогретой солнцем, 80° С).

Г. Перине и Р. Лафон [35], получившие Al-гематиты при 1320° ± 5° С, определили в нем химическим методом предел замещения в 23,6 мол. % Al_2O_3 . С. Ширейн, Д. Кокс и С.Руби [43] получили Al-гематит при прокаливании соосажденных соединений Fe и Al при 1400° С; в нем определено 23 мол. % Al_2O_3 ; а параметры ромбоэдрической элементарной ячейки составляют: $a_0 = 5,372 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^\circ 22'$. Г. Перине и Р. Лафон для Al-гематита, замещенного на 23,6 мол. %, приводят $a_0 = 5,359 \pm 0,001 \text{ \AA}$ и $\alpha = 55^\circ 22'$, что соответствует в гексагональной системе $a_0 = 4,9806 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, $c_0 = 13,568 \pm 0,002 \text{ \AA}$. На их графике зависимости между параметрами a_0 и c_0 гематита и Al-гематита и степенью мольного замещения Fe — Al в минерале нанесена теоретическая кривая Вегарда (рис. 27). Как можно видеть, пять экспериментальных точек легли выше теоретической линейной зависимости, т.е. при данной величине a_0 (параметр c_0 лучше не брать для этих целей, так как его трудно рассчитать), в решетке оказывается на 1—5 мол. % Al_2O_3 больше, чем это предполагалось по теоретической кривой. Величина параметра a_0 меняется от 5,034 Å в чистом гематите до 4,98 Å в Al-гематите с ~ 24 мол. % Al_2O_3 .

Существует еще один способ получения Al-гематитов в условиях низких температур (< 100° С) при атмосферном давлении, т. е. в условиях, моделирующих в какой-то мере образование Al-гематитов бокситов и почв. Для этого сначала соосаждают окислы из раствора солей Fe и Al (нитраты и др.), отмывают осадок от солей и старят его в воде или в растворе КОН в течение определенного срока при температуре 25 — 70 — 90° С при различных pH [52, 49].

Наибольший интерес представляют работы У. Швертмана, Р. Фитцпатрика, Р. Тейлора и Д. Льюиса [49, 42, 30], посвященные исследованию влияния алюминия на формирование окислов и гидроокислов Fe в системе Fe — O — H. Эти исследователи синтезировали Al-гетит и Al-гематит из соосажденных осадков в средах, где менялись концентрация Fe и Al, величина pH, t . Для получения Al-гематита осадок (Al-ферригидрит) старели при pH 5,5; 7 и >7 и температуре 70° C от 14 до 77 дней. Затем удаляли остатки

Al-ферригидрита, байерит и гиббсит. В системе, где был хотя бы 1 мол. % Al, полностью отсутствует гетит. Факт полного подавления образования гетита в присутствии Al отмечали также М. Гастюш, Т. Врюггенверт, М. Мортланд (M. Gastuche, T. Bruggenwert, M. Mortland, 1964 г.) и Е. Волска [52]. В средах, где присутствует 20—35 мол. % Al, образование гематита из ферригидрита будет неполным, в значительном количестве формируется байерит и гиббсит. В кислой среде (pH 5,5) кристаллизация гематита идет медленнее, чем при pH 7. В сильно щелочной среде требуются гораздо более высокие концентрации Al в растворе, чтобы подавить тенденцию образования Al-гетита из осажденного Al-ферригидрита, чему благоприятствует щелочная среда.

В табл. 8 приведены свойства продуктов старения Al-ферригидрита, полученные при разных концентрациях Al в растворе.

Количество Al, добавленного в систему при получении осадка Al-ферригидрита, связано линейной зависимостью с количеством Al, входящего изоморфно в гематит, полученный после старения осадка (рис. 28, а). Максимальное замещение гематита ~ 16 мол. % Al было получено из осадка, образованного в среде, где было 18 мол. % Al. При добавке Al > 18 мол. % в осадке возникают байерит и гиббсит, а степень замещения в Al-гематите падает до 11—12 мол. % (см. табл. 8), часть Al также приурочена к "остаточному" Al-ферригидриту.

В серии опытов в щелочной среде (KOH) степень замещения в Al-гематитах также не превышала ~ 15 мол. % Al, тем более, что в этих случаях в раствор добавляли > 18 мол. % Al, чтобы затормозить образование гетита.

Самая малая величина параметра a_0 , по данным Е. Волска [52] для синтезированного Al-гематита, 5,012 Å, что соответствует при-

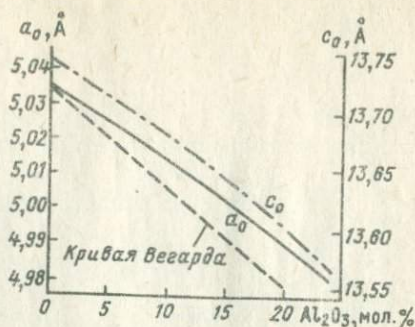


Рис. 27. График зависимости величин параметров a_0 и c_0 кристаллической решетки синтетических α - Fe_2O_3 от степени изоморфного замещения $Fe^{3+} - Al^{3+}$. По Г. Перине и Р. Лафону [35]

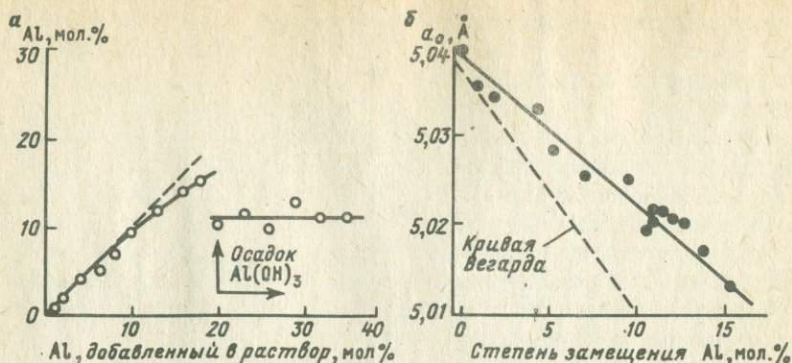


Рис. 28. Зависимость между степенью изоморфного замещения в низкотемпературных ($< 100^\circ \text{C}$) синтетических Al-гематитах и количеством Al, добавленного в систему при осаждении Al-ферригидрита – предшественника Al-гематита (а), а также между величиной параметра a_0 и степенью изоморфного замещения $\text{Fe}^{3+} - \text{Al}^{3+}$ в низкотемпературных ($< 100^\circ \text{C}$) синтетических Al-гематитах (б). По У. Швертману, Р. Фитцпатрику, Р. Тейлору и др. [49]

Таблица 8

Свойства Al-гематитов (продуктов старения Al-ферригидрита), полученных при pH 7 и 70°C за 77 дней [49].

Al в системе, мол. %	Минеральный состав осадка после старения	Свойства Al-гематита	
		Степень замещения, мол. % Al	$a_0, \text{Å}$
0	Гематит, гетит	0	5,0395
1	Гематит	0,8	5,0353
2	''	1,8	5,0342
4	''	4,3	5,0328
6	''	5,3	5,0283
8	''	7,2	5,0255
10	''	9,5	5,0249
13	Гематит, ферригидрит	12,0	5,0210
16	''	14,0	5,0171
18	''	15,4	5,0129
20	Гематит, ферригидрит, байерит, гиббсит	10,6	5,0191
23	То же	11,5	5,0210
35	Гематит, байерит, ферригидрит, гиббсит	11,0	5,0213

мерно 16–17 мол. % Al. В Al-гетитах, возникающих в серии опытов У. Швертмана и др. [49], одновременно с Al-гематитом в щелочной среде содержится ~ 30 мол. % Al. По их мнению, параметры низко-

температурного Al-гематита, например a_0 , также не согласуются с правилом Вегарда. Наблюдается постоянное, обычно нелинейное их отклонение от кривой зависимости между гематитом и корундом (см. рис. 28, б).

Интересно, что отклонение графика для высокотемпературных Al-гематитов ($> 1000^\circ \text{C}$) от кривой Вегарда выражено менее резко, чем для низкотемпературных ($< 100^\circ \text{C}$) [32, 49].

В бокситах не было обнаружено пока Al-гематита, у которого параметр a_0 был бы менее $5,021 \text{ \AA}$, что соответствует величине d_{300}^{300} $1,447 - 1,448 \text{ \AA}$, а отклонение экспериментальных кривых для Al-гематитов бокситов больше, чем для Al-гематитов, полученных при высоких температурах. Отклонение испытывают и Al-гематиты, полученные при прокаливании при $600 - 700^\circ \text{C}$ Al-гетитов. По некоторым данным, можно получить Al-гематиты со степенями замещения до ~ 24 мол. % Al_2O_3 , с параметром $a_0 = 4,97 - 4,98 \text{ \AA}$, что никогда не наблюдается в природных гипергенных образованиях и при низкотемпературном синтезе.

Возможно, Al-гематиты со степенями замещения $> 16 - 18$ мол. % Al_2O_3 можно получить, прокаливая высокозамещенные Al-гетиты, однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Различия в степенях замещения в Al-гематитах связаны, по-видимому, с условиями их образования и в первую очередь с составом и свойствами той промежуточной фазы, из которой формировался Al-гематит, и температурой, при которой шел этот процесс. Фазы свидетельствуют о том, что при соосаждении соединений Fe и Al при температурах земной поверхности и их дальнейшем старении в этих же условиях или в условиях слабого подогрева ($\sim 70^\circ \text{C}$), формируются Al-гематит со степенями изоморфного замещения Fe — Al не более $16 - 18$ мол. %, такой же, как в бокситах и почвах.

Определение степени изоморфного замещения Fe — Al в Al-гематитах бокситов

Методика определения степени изоморфного замещения Fe — Al в гематитах с помощью рентгеноструктурного метода пока еще не разработана в такой же мере, как для Al-гетитов. Поскольку в бокситах нередко присутствуют окислы Fe с размером частиц менее $8 \cdot 10^{-9}$ м, их идентификация рентгеноструктурным методом невозможна.

Кроме того, по мере увеличения степени замещения Fe на Al в Al-гематитах происходит уменьшение размера их кристаллитов, убывает степень их упорядоченности. Все это в комплексе влияет на положение и характер рефлексов Al-гематита на дифрактограммах, в частности, рефлекса (104), который обычно используют в качестве аналитического при количественном анализе бокситов. Как показало изучение влияния степени дисперсности гематита на харак-

тер рефлекса (104), при определении количества гематита в бокситах необходимо вносить поправки в величины интегральной интенсивности и интенсивности, замеренной в максимуме рефлекса (104), поскольку по мере измельчения и нарушения упорядоченности гематита эти интенсивности убывают на 20 и 70 % соответственно. Величина $I_{\text{отн}} = I_{\text{инт}}/I_{\text{макс}}$, характеризующая "полуширину" на половине высоты рефлекса (104) гематита, при этом существенно возрастает [6].

Этих трудностей можно избежать, используя в комплексе рентгеноструктурный и мессбауэровский методы, причем более трудоемкие мессбауэровские анализы можно использовать для контроля более массовых рентгеноструктурных анализов.

Выбранные в качестве эталона чистого гематита образцы из Кривого Рога дали величины межплоскостных расстояний (d) и интенсивностей (I), сходные с данными Х. Руксби [12]. Так, $d_{104} = 2,698$, $d_{110} = 2,514$, $d_{113} = 2,204$, $d_{204} = 1,838$ Å. Гематит бокситов характеризуется постоянным сдвигом рефлексов на дифрактограммах в сторону больших углов Брэгга (рис. 29). Как можно видеть, положение рефлексов (104), (110) у Al-гематита с 2–3 мол. % Al_2O_3 (Средний Тиман) отличается от Al-гематита с 12 и ~ 25 мол. %, полученного при прокаливании при 600° С в течение 3 ч образца латеритного боксита, содержащего высокозамещенные Al-гетиты [11].

Какие же отражения лучше использовать при изучении особенностей гематита бокситов? Например, Ю.И. Ким (1971 г.) для построения графиков зависимости d — мол. % Al_2O_3 берет (110) и (116). Для вычисления параметра гематита a_0 нужна величина d_{300} . Минералы бокситов могут помешать получить точные величины d гематита. Близкие к отражению (110) гематита с $d = 2,514$ Å имеют шамозит (2,52 Å), магнетит (2,53 Å), маггемит (2,51 Å), гетит (2,49 Å), диаспор (2,55 Å) и каолинит (2,55 — 2,52 Å). Другое отражение (214) гематита с $d = 1,484$ Å совпадает с межплоскостными расстояниями шамозита (1,47 Å), магнетита (1,485 Å), гиббсита (1,485 Å), маггемита (1,474 Å), диаспора (1,479 Å), каолинита (1,489 Å). Отражению (116) гематита с $d = 1,692$ Å мешают диаспор (1,700 Å), гетит (1,694 Å), магнетит (1,71 Å), маггемит (1,701 Å). Наконец, $d_{300} = 1,452$ Å совпадает с d бемита (1,454 Å), гетита (1,453 Å), гиббсита (1,457 Å), каолинита (1,452 Å). Таким образом, видно, что в бокситах использовать рефлексы (300), (110), (214) и (116) неудобно, так как почти во всех изучаемых объектах присутствуют один или несколько из "мешающих" минералов. Величину d_{300} для вычисления параметра a_0 чаще всего в боксите измерить точно невозможно. Там, где есть в образце гиббсит, его необходимо убирать щелочью при кипячении.

Более удобным для целей оценки степени замещения представляется отражение (104) — 2,698 Å. Ему мешает гетит, если его много (> 5 %), имеющий $d = 2,69$ Å, и шамозит ($d = 2,67$ — 2,70 Å).

Если пользоваться для определения степени замещения Fe — Al в Al-гематитах бокситов только графиком линейной зависимости

Вегарда, то окажется, что она не превышает 6 — 7 мол. % Al_2O_3 , что соответствует $d_{104} = 2,680 \text{ \AA}$, а самой "низкой" из всех величин d_{104} , полученных для 66 образцов бокситов из 11 месторождений. Как уже было показано, правило Вегарда мало применимо для установления "смесимости" Fe и Al в гематите и корунде.

Для проверки и установления зависимости между величиной межплоскостных расстояний d природных Al-гематитов и степенью их изоморфного замещения алюминием было выбрано 11 опорных образцов, в которых количество и параметры гематита и Al-гематита были определены рентгенодифрактометрическим и мессбауэровским методами анализа (анализы выполнены Е.Г. Умновой, Т.В. Ткачевой). Полученные параметры для этих образцов приведены в табл. 9. Здесь же приведены величины d для отражений (104), (110), (214) и (300)*.

Степени изоморфного замещения в Al-гематите от 0 до 18 мол. %, определены по мессбауэровским спектрам. Специально были выбраны образцы, где гематита не менее 14 %, а в некоторых образцах его было 22—30 %. По данным мессбауэровского метода, в каждом образце присутствует один Al-гематит с одной степенью замещения. В двух случаях взяты шламы бокситов. Среди образцов бокситы Среднего Тимана

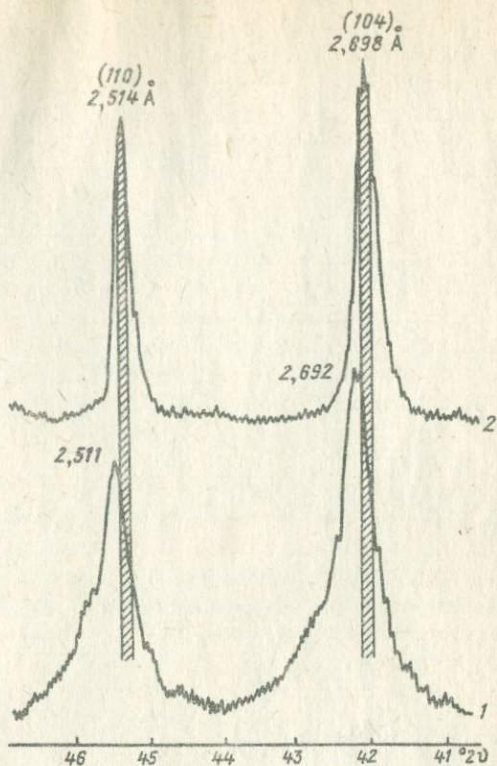


Рис. 29. Сдвиг дифракционных рефлексов высокозамещенного (1) Al-гематита относительно низкозамещенного (2).

1 — боксит Дебеле, Гвинея, прокаленный при 600°C с 16 мол. % Al_2O_3 ; 2 — боксит Среднего Тимана с 1—3,5 мол. % Al_2O_3

* Образцы снимались на установке ДРОН-1,2, Fe-излучение, на скоростях 0,5 — $1^\circ 2\theta$ /мин.

Таблица 9

Рентгеноструктурные и мессбауэровские параметры гематитов и Al-гематитов бокситов

Номер образца точек на графиках рис. 30,31	Месторождение	Количество минерала, %	$d(104), \text{Å}$	$d(110), \text{Å}$	$d(214), \text{Å}$	$d(300), \text{Å}$	$a_0, \text{Å}$	$H_{\text{эфф}}, \text{кЭ}$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{мол. \%}$	$\frac{\Gamma}{2}, \text{мм/с}$	Ширина $I_{(104)} I_{\text{отн}} = \frac{I_{\text{инт}}}{I_{\text{макс}}}, \text{ } ^\circ 2\vartheta$	$\frac{I_{\text{инт}}}{I_{\text{макс}}}, \text{ } ^\circ 2\vartheta$
1	Кривой Рог	~ 100	2,698	2,515	1,4520	5,034	515	515	0	0,45	0,30	0,24
2	КМА	~ 55	2,698	2,514		1,4520	5,034	515	0	0,45	0,32	0,25
3	Средний Тиман	17	2,697			1,4510	5,031	512	~ 3,0	0,50	0,40	0,40
4	"	22	2,697	2,513	1,4840	1,4507	5,029	511	3,5	0,55	0,35	0,41
5	Средний Тиман (шлам)	80	2,696	2,513	1,4837	1,4503	5,029	509	5,0		0,30	
6	То же	15	2,696					508	6,0	0,45	0,37	
7	Средний Тиман (шлам)	~ 20	2,695	2,512	1,4830			507	7,0	0,49		0,50
8	Аятское, Северный Казахстан	26	2,694					504	10,0	0,59		0,62
9	Добеле, Гвинея	30	2,6925		1,481	1,449	5,0235	502	12,0	0,60	0,45	
10	Аятское, Северный Казахстан	26	2,691			~ 1,4485	~ 5,0229	498	15,7	0,70	0,57	0,71
11	Добеле, Гвинея	14	2,6895	2,506	~ 1,482	~ 1,4482	~ 5,021	496	18,0	0,60	0,65	

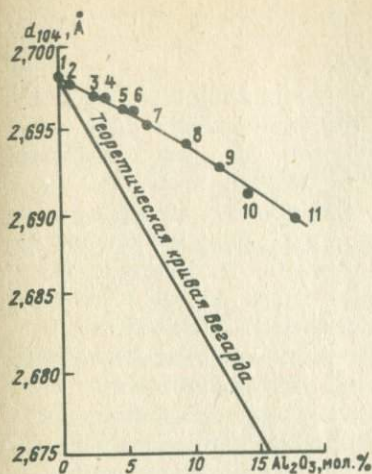


Рис. 30. Сравнение калибровочной кривой Вегарда и экспериментальной кривой (точки 1—11) для Al-гематитов бокситов

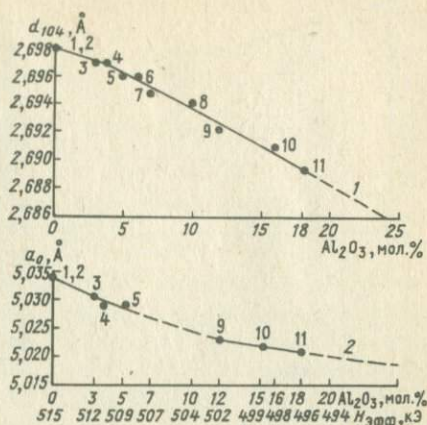


Рис. 31. Калибровочные кривые для определения степени изоморфного замещения $Fe^{3+} - Al^{3+}$ в Al-гематитах по величинам d_{104} (кривая 1) и a_0 (кривая 2)

(низкие степени замещения 3 — 7 мол. % Al_2O_3), бокситы Аятского месторождения Северного Казахстана (10 и ~ 16 мол. %) и бокситы Дебеле из Гвинеи (12 и 18 мол. %). Соответственно $H_{эфф}$ гематитов изменяется от 515 (0—2 мол. % Al_2O_3) до 496 кЭ (18 мол. % Al_2O_3). Для образцов замерены величины l (ширина рефлекса (104) на половине высоты), $\Gamma/2$ (полуширина крайних пиков на спектрах Мессбауэра при 23°C) и $I_{отн} = I_{инт}/I_{макс. пика (104)}$. График изменения этих величин в зависимости от степени замещения Fe — Al приведен на рис. 26. Как видно на графике, по мере увеличения замещения Fe — Al в гематите наблюдается уширение рефлексов на дифрактограммах и спектрах Мессбауэра, что связано с уменьшением кристаллитов Al-гематита, с дефектами и неупорядоченностью его кристаллической решетки. Для некоторых гематитов и Al-гематитов были посчитаны (с некоторой долей приближения высокозамещенных Al-гематитов, где пики на дифрактограммах очень диффузивны) величины параметра a_0 , который меняется от 5,034 для чистого эталона до 5,021 Å для Al-гематита с предельной степенью замещения — 18 мол. % Al_2O_3 .

Полученные данные были нанесены на график (рис. 30) вместе с "теоретической" кривой Вегарда. Все 11 точек природных Al-гематитов легли значительно выше ее.

По данным рентгено-дифрактометрического и мессбауэровского методов были также построены калибровочные графики (рис. 31) для d_{104} и a_0 Al-гематитов бокситов. На ординате одного графика отложены величины d_{104} , на ординате другого — параметр элементар-

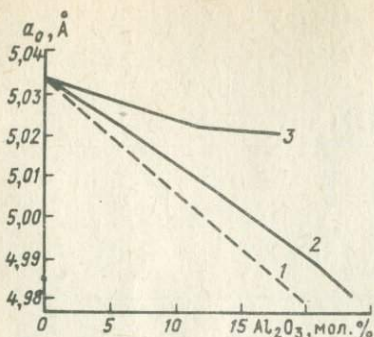


Рис. 32. Сравнение калибровочной кривой Вегарда (1) для Al-гематитов с кривыми для синтетических, высокотемпературных (2) и для природных (3) Al-гематитов из бокситов

степенями замещения > 15 мол. % было очень трудно точно измерить из-за диффузивности и частой асимметричности пиков и наличия мешающих примесей. Он еще нуждается в дальнейшем уточнении, особенно в области высоких степеней замещения.

Для сравнения на рис. 32 сведены три калибровочные кривые: 1) теоретическая кривая Вегарда a_0 гематита — a_0 корунда; 2) кривая Г. Перине и Р. Лафон [35] для высокотемпературных синтетических Al-гематитов (до 23,6 мол. % Al_2O_3); 3) кривая для природных Al-гематитов бокситов (до 18 мол. %). Как видно, правило Вегарда неприменимо к этой системе. Кроме того, кривая 2 — синтетических, полученных при $1320^\circ C$ Al-гематитов, совершенно не совпадает с кривой 3 — природных, образованных в условиях низких ($23 - 25^\circ C$, максимум $50 - 80^\circ C$) температур дневной поверхности Al-гематитов бокситов. У синтетических высокотемпературных Al-гематитов параметр a_0 достигает величины $4,98 \text{ \AA}$, у природных Al-гематитов бокситов нижний предел составляет $\sim 5,021 \text{ \AA}$. Отсюда можно сделать практический вывод: нельзя пользоваться для определения степеней замещения Fe — Al в природных Al-гематитах калибровочными кривыми, построенными для высокотемпературных синтезированных Al-гематитов. В противном случае, всегда будут получаться сильно заниженные величины степени изоморфного замещения Fe — Al в природных объектах.

Нельзя для определения степеней замещения в природных низкотемпературных Al-гематитах также использовать калибровочную кривую Вегарда и экспериментально построенные кривые для высокотемпературных синтетических Al-гематитов, полученных при прокаливании Al-гематитов. Надо руководствоваться калибровоч-

ной ячейки гематита a_0 . На абсциссе нанесены величины степени изоморфного замещения Fe — Al в гематитах, выраженные в мол. % Al_2O_3 и соответствующие им величины мессбауэровского параметра $H_{эфф}$. Затем на поле графиков нанесены опорные точки и через них проведены калибровочные кривые I и II. По мере появления новых данных, полученных одновременно этими двумя методами, будут вноситься какие-то изменения, уточнения в положение кривых I и II на графиках.

Менее удачен график зависимости параметров a_0 от степени замещения Fe — Al, он построен только на семи точках. Середину рефлекса (300) у Al-гематита со

ными кривыми, построенными для природных Al-гематитов бокситов и почв и лишь в крайнем случае, полученных при низкотемпературном синтезе.

ГЛАВА IV

РАСПРОСТРАНЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ОКИСИ И ГИДРООКИСИ ЖЕЛЕЗА В БОКСИТАХ

Содержание и парагенетические ассоциации гетита и Al-гетита в бокситах

Гетиты и Al-гетиты были изучены в 87 образцах и 4 заводских пробах 22 отечественных и 10 зарубежных месторождений и рудопроявлений бокситов. Среди них девонские бокситы Среднего Тимана и Северного Урала, карбоновые бокситы Северной Онеги, Тихвина, Южного Тимана, меловые бокситы Казахстана, Урала, Сибири и Украины, мел-третичные бокситы Сибири и Центрального Казахстана. Зарубежные месторождения представлены бокситами Западной Гвинеи (Дебеле, о.Лос), Ямайки, Западной Австралии, Гайаны, Венгрии. При этом были охвачены практически все генетические типы бокситов: латеритный, почвенно-латеритный, осадочно-латеритный, осадочный и преобразованные в гипергенных и гипогенных условиях. Гетит и Al-гетит в них присутствовали в различных количествах и в парагенезе с разными минералами алюминия и железа (табл. 10).

Чистый гетит обычно отсутствует в латеритном, почвенно-латеритном, осадочно-латеритном типе бокситов или его количество там не превышает 1,5—2 %. Он появляется в количестве 5—7 и даже 15 % в осадочных бокситах и преобразованных вторичными процессами.

Для бокситов характерен Al-гетит, особенно он типичен для латеритных бокситов, сохраняющих реликтовую структуру тех исходных пород, из которых эти бокситы образуются при тропическом выветривании. Здесь Al-гетит обычно единственный минерал железа, который присутствует в парагенезе с гиббситом и незначительным (< 2 %) количеством каолинита. Количество Al-гетита в латеритных бокситах, образованных по диабазу, нефелиновому сиениту, амфиболиту, составляет 20—30 %; он замещен алюминием на 12—30 мол. %.

В почвенно-латеритном типе бокситов с пизолитовой структурой Al-гематита меньше — от 3,5 до 10, реже до 25 %. Здесь присутствует Al-гетит тоже с высокими степенями замещения 13—25 %, в ассоциации с гиббситом, Al-гематитом, Al-маггемитом и Fe-корундом — минералами, характерными для бокситов, возникших из латеритных в условиях переменного влажного климата, когда растворение и гидратация сменялись процессами рекристаллизации и дегидратации. Al-гетит приурочен главным образом к цементу, где он присутствует вместе с Al-гематитом и гиббситом.

Содержание гетита и Al-гетита в бокситах различного генетического типа

Генетический тип	Месторождение	Содержание, %		Степень замещения, в мол. % Al_2O_3	Парагенез
		гетит	Al-гетит		
Латеритный, с реликтовой структурой материнской породы	Дебеле, Гвинея, по сланцам	2	6—12	12,5—27	Гиббсит, Al-гематит, бемит, диаспор (мало)
	Масисса, Гвинея по диабазам	Сл.	30	27	
	о.Лос, Гвинея по нефелиновому сиениту	Сл.	20	30	Гиббсит
	Татарское, СССР, по диабазу	Сл.	20	24	То же
	Сухолебяжинское, СССР, по диабазу	Не опр.	10	12,5	"
	Кимперсайское, СССР, по амфиболиту	Нет	28	13	"
Гайана, по диабазу	Не опр.	Не опр.	15	"	
Почвенно-латеритный с тубулярной текстурой и пизолитовой структурой	Семеновка, СССР	1,5	3,5	20	Гиббсит, Al-гематит, Al-маггемит, кварц, Fe-корунд, каолинит
	Дарлинг-Рейндж, Австралия	Не опр.	5	25	То же
	Сухолебяжинское, СССР, пизолиты	Нет	10	13	"
	Высокопольское, СССР	Сл.	5—25	17,5—22	"
Осадочно-латеритный: карстовый, платформенный с обломочной реликтовой структурой, с перетолженными пизолитами	Северный Казахстан, каменные	0—6	Сл.—5	13	Гиббсит, Al-гематит; Al-маггемит, кварц; Fe-корунд, каолинит
	Там же, сухаристые	Нет	Сл.—6	17	Гиббсит, Al-гематит, каолинит
	Там же, глинистые	Нет	Сл.—7	3—17	Гиббсит, Al-гематит, Al-маггемит, каолинит, Fe-корунд
	Мугайское, СССР	Не опр.	Сл.	12—17	

Генетический тип	Месторождение	Содержание, %		Степень замещения, в мол. % Al_2O_3	Парагенез
		гетит	Al-гетит		
карстовый, геосинклинальный, с пелитовой структурой (по пеплам?)	Кайнарлы, СССР	Нет	Сл.	12	Гиббсит, Al-гематит, каолинит
	Ямайка	Сл.	15—20	16—18	Гиббсит, бемит, Al-гематит, Диаспор, гематит
	СУБР, СССР	1,6—2		—	
Осадочный (переотложенные латеритные, почвенно-латеритные, осадочно-латеритные)	Южная Сибирь, Чадобецкие и др.	0—15	5—10	7—17	Гиббсит, Al-гематит, Al-маггемит, кварц, каолинит, Fe-корунд
	Аркалыкские, СССР	0—Сл.	4,5—6	7,5—27	То же
	Венгрия		5—13	12—27	Бемит, гиббсит, Al-гематит, каолинит
Преобразованные: гипергенно	Североонежские, СССР	5	Сл.—20	7,5—12	Бемит, гиббсит, каолинит
	Южнотиманские, СССР	Не опр.	5	12	Бемит, гиббсит, каолинит
	гипогенно	Среднетиманские, СССР	0—7	0—7	12—17

В осадочно-латеритных платформенных бокситах, представляющих собой конечный продукт бокситизации в карсте смеси обломков алюмосиликатных пород (туфов, порфиритов и др.), глинистых минералов и обломков более ранних почвенно-латеритных пизолитовых бокситов, Al-гетита значительно меньше — от следов до 7%. Он приурочен главным образом к основной массе каменистых бокситов, отсутствует в черных магнитных и красных гематитовых, переотложенных пизолитах. В рыхлых разностях таких бокситов — глинистых и сухаристых — он чаще встречается в центре с Al-гематитом и гиббситом, хотя иногда присутствует и в рыхлых аутигенных конкрециях вместе с тонкодисперсным Al-гематитом.

В осадочно-латеритных миоценовых карстовых бокситах Ямайки отмечено значительное количество Al-гетита — 15—20%, с содер-

жанием изоморфного Al_2O_3 16—18 мол. %. Здесь Al-гетит чаще приурочен к низам профиля и находится в ассоциации с гиббситом, бемитом и Al-гематитом.

В геосинклинальных девонских карстовых бокситах СУБРа (Северо-Уральского бокситового района) Al-гетит и гетит практически отсутствуют, имеется лишь 1,5—2 % гидроокислов. Для этих бокситов свойственна бемит-диаспор-гематитовая ассоциация минералов, причем гематит характеризуется обычно низкими степенями замещения (8—11 мол. % Al_2O_3).

Осадочные (переотложенные) бокситы обычно отражают характер тех первичных бокситов, за счет которых они образовались. Если источником для них были латеритные и почвенно-латеритные бокситы (например, у чадобецких бокситов), то вместе с их обломками привносился и Al-гетит с высокими степенями замещения до 17—27 мол. % Al_2O_3 . Кстати, осадочные бокситы Сибири этим отличаются от осадочно-латеритных карстовых бокситов Северного Казахстана, где Al-гетита мало и он замещен Al максимально на 17 мол. %.

Значительно ниже содержание Al-гетита в бокситах, преобразованных более поздними вторичными процессами субаквального диагенеза (обеление, сидеритизация, шамозитизация) или гипергенными гидротермальными растворами (бемитизация, образование диаспора и шамозита и др.). Здесь его обычно не более 7—10 %, реже больше. Степени замещения в Al-гетите бокситов шамозит-бемитового состава обычно 7,5—12 мол. %, реже до 17 мол. % и более Al_2O_3 .

На основании исследования синтезированных Al-гетитов В.А. Броневым и Л.Н. Фурмаковой [2] была проведена термодинамическая оценка стабильности рассмотренных выше образований и вычислена энергетическая выгодность образования тех или иных парагенезов. Так, в латеритных бокситах с реликтовой структурой материнских пород Al-гетит, по их данным, не должен присутствовать, минимальные замещения (до 19 мол. % Al_2O_3) характерны для Al-гетитов гиббситовых бокситов, наиболее широко развиты Al-гетиты в карстовых бокситах Казахстана и Сибири, где определенная роль в их образовании отведена щелочным растворам на контакте с карбонатами.

Данные по природным объектам не подтверждают этих выводов. Так, в псевдоморфных латеритных гиббситовых бокситах Гвинеи и Советского Союза всеми методами (рентген, ИКС и др.) определены наиболее высокие содержания Al-гетита (6—28 %) с наиболее высокими степенями мольного замещения Fe — Al (до 27—30 мол. % Al_2O_3). В карстовых бокситах Северного Казахстана, напротив, Al-гетита очень мало, не более 5—7 %, а чаще не более 2 %, а степени замещения в них по сравнению с псевдоморфными латеритными бокситами невысокие — от 3 до 17 мол. % Al_2O_3 . Сравнить в этом отношении карстовые бокситы Казахстана и Сибири не стоит, так как они по генезису отличны. Исходный материал сибирских карстовых бокситов включает обломки латеритных бокситов, богатых

Al-гетитом, а в казахстанских карстовых бокситах таких обломков нет совсем, там и содержание Al-гетита гораздо ниже, чем в сибирских. Чистый гетит-бемитовый парагенез не был встречен ни на одном месторождении, везде были еще или гиббсит с гематитом, или диаспор с гематитом.

Таким образом, для бокситов не характерен чистый незамещенный гетит, а Al-гетит присутствует в количестве от первых до 25–28 % и имеет степени замещения Fe — Al от 3 до ~ 30 мол. % Al_2O_3 . Рентгено-дифрактометрический метод позволяет только относительно оценить размерность Al-гетита бокситов путем сравнения ширины, замеренной на половине высоты пика (110) чистого гетита ($0,25-0,30^\circ 2\theta$) и Al-гетитов ($0,4 - 0,8^\circ 2\theta$). На мессбауэровских спектрах суперпарамагнитный или парамагнитный дублет у Al-гетита возникает в одинаковой мере как при размере частиц $< 1,5 \cdot 10^{-8}$ м, так и при высоких ($> 10-15$ мол. % Al_2O_3) степенях замещения Fe — Al в его кристаллической структуре. Наиболее мелкие $< 10^{-8} - 1,5 \cdot 10^{-8}$ м кристаллиты Al-гетита наблюдаются в среднетиманских, североказахстанских, а также в некоторых сибирских осадочных карстовых бокситах. Это рентгеноаморфные гидроксиды железа в количестве 2–7 %, фиксируемые только мессбауэровским методом после отжига при $600-700^\circ C$ в течение 3 ч.

Электронномикроскопическое исследование Al-гетитовых бокситов обнаруживает в них агрегаты мелких слипшихся непросвечивающих частичек неправильной формы, аналогичных Al-гетиту латеритных почв, описанному К. Норриш и Р. Тейлором [34]. Игольчатые кристаллы, типичные, по мнению Р. Тейлора и У. Швертмана [48], только для чистого гетита, в бокситах встречаются очень редко.

Содержание и парагенетические ассоциации гематита и Al-гематита в бокситах

Гематит и Al-гематит изучались в 100 образцах и в шести заводских пробах 24 месторождений и рудопоявлений СССР: Вежаю-Ворыквинском, Субровском, Североонежском, Тихвинском, Южнотиманском, Краснооктябрьском, Аятском, Кужукульском, Козыревском, Мугайском, Чадобецких, Татарском, Верхотуровском, Аркалыкском, Высокопольском и др. Для сравнения изучался Al-гематит в некоторых зарубежных бокситах, например, латеритных бокситах Гвинеи (Дебеле), почвенно-латеритных бокситах Австралии (Дарлинг-Рейндж, Мосс-Вейл, Вейпа), латеритных (по туфам) молодых геосинклинальных карстовых бокситах Ямайки, в бокситах Венгрии. Содержание гематита и Al-гематита в бокситах определялось рентгеноструктурным и мессбауэровским методами.

Как видно из табл. 11, Al-гематит — один из основных минералов бокситов и ведущий минерал железа. Он присутствует во всех типах бокситов, за исключением гипергенно измененных обеленных.

Содержание Al-гематита в бокситах различного генетического типа

Генетический тип	Месторождение	Содержание, %	Степень изоморфного замещения в мол. % Al_2O_3	Парагенез
Латеритный, с реликтовой структурной материнской породы	Дебеле, Гвинея, по сланцам	15,7—17,5	12—13	Гиббсит, Al-гетит, следы бемита, диаспора
	Сухолебяжинское, СССР, по диабазу	20	17	Гиббсит, Al-гетит, каолинит
	Татарское, СССР, по диабазу	Сл.	—	То же
Почвенно-латеритный, с пизолитовой структурой и табулярной текстурой	Семеновка, СССР	10	11	Гиббсит, Al-гетит, Fe-корунд, Al-маггемит, каолинит, кварц
	Семеновка, СССР, пизолиты	18,5	14	Маггемит, гиббсит, кварц
	Высокопольское СССР	3—10	16—18	Гиббсит, Al-гетит-маггемит, кварц, Fe-корунд
	Дарлинг-Рейндж, Австралия	30	18	То же
	Сухолебяжинское, СССР, пизолиты	20	16	"
	Краснооктябрьское, СССР, пизолиты	7—14	СПМ	Al-маггемит, гиббсит, Fe-корунд
Осадочно-латеритный: карстовый, платформенный, с реликтовой обломочной структурой, с переотложенными пизолитами	Северный Казахстан, каменные	17,5—26	12—16	Гиббсит, каолинит, Al-маггемит, Fe-корунд, гиббсит, каолинит
	Там же, сахаристые	8—14	7—12	То же
	Там же, глинистые	5—15	10—15	"
	Мугайское, СССР	15—28	11—16	Гиббсит, каолинит, маггемит
	Кайнарлы, СССР	15—16	16—17	Гиббсит, каолинит

Генетический тип	Месторождение	Содержание, %	Степень изоморфного замещения в мол. % Al_2O_3	Парагенез
Карстовый, геосинклиальный с пелитовой структурой (по пеплам?)	Ямайка	12—17	15—17	Гиббсит, бемит, Al-гематит Диаспор, бемит
	СУБР, СССР	21—23	8—11	
Осадочный (переотложенные латеритные, почвенно-латеритные, осадочно-латеритные)	Чадобецкие (Центральное и Ибджибек)	10—35	16—17	Гиббсит, каолинит, Al-гематит, корунд, маггемит, П-минералы То же
	Пороженское, СССР	5—21	11—17	
Преобразованные:				
гипергенно	Североонежское, СССР	0—4		Бемит, каолинит, Al-гематит То же
	Южнотиманские, СССР	0—8		
гипогенно	Среднетиманские, СССР	4—26	3—8	Бемит, шамозит, Al-гематит, диаспор, каолинит

Чистый гематит встречен лишь в одном образце латеритного боксита из КМА, где он, вероятно, приурочен к останцам железистых сланцев, и в североказахстанских бокситах, где он встречается в виде обломков железных руд.

В бокситах всех остальных типов присутствует Al-гематит со степенями замещения от 3 до 17—18 мол. % Al_2O_3 . Наиболее низкие степени замещения в Al-гематите — 3—8 мол. % Al_2O_3 характерны для девонских среднетиманских бокситов, а затем для субровских — 8—11 мол. %, наиболее высокие — 16—18 мол. % отмечаются в пизолитовых бокситах почвенно-латеритного типа, а также осадочно-латеритного и осадочного, где есть продукты переотложения бокситов почвенно-латеритного типа.

Al-гематит встречается в любых парагенезах — и с гиббситом, и с диаспором, и с бемитом. В бокситах почвенно-латеритного типа Al-гематит со степенями замещения 11—18 мол. % находится в составе очень характерной ассоциации минералов — Fe-корунд, Al-маггемит. С переотложенным материалом — обломками и целыми пизолитами — эти минералы попадают в осадочно-латерит-

ные и осадочные платформенные бокситы мел-третичного возраста, распространенные на территории Казахстана, в западной и юго-западной частях Сибири.

Al-гематит присутствует и в конкрециях, и в основной массе каменистых, сахаристых и глинистых бокситов нижнемелового возраста. В цементе его содержание несколько меньше, чем в аутигенных стяжениях гиббсит-гематитового состава, где до 20 % Al-гематита с 10—15 мол. % Al_2O_3 .

В миоценовых геосинклинальных бокситах Ямайки Al-гематит содержится в меньшем количестве, чем в девонских бокситах СУБРа: он отмечается там в ассоциации с Al-гематитом и имеет более высокие (до 17 мол. % Al_2O_3) степени замещения, чем субровские (8—11 мол. %) Al-гематиты. Низкие степени замещения в Al-гематите характерны также для девонских бокситов Среднего Тимана, претерпевших гидротермальное пострудное воздействие. Здесь слабозамещенный Al-гематит находится в ассоциации с бемитом, местами с диаспором, а также шамозитом, интенсивно метасоматически замещающими бокситы.

ГЛАВА V

О ПОВЕДЕНИИ МИНЕРАЛОВ ОКСИ И ГИДРООКСИ ЖЕЛЕЗА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ БОКСИТОВ ПО СПОСОБУ БАЙЕРА

О поведении Al-гематита при выщелачивании бокситов

По мнению С.И. Бенеславского (1963 г.), Al_2O_3 , заключенный в Al-гематитах, при переработке бокситов по методу Байера в условиях, принятых глиноземной промышленностью (105—230° С), не растворяется. Л.П. Ни, М.М. Гольдман, Т.В. Соленко и др. (1971 г., 1979 г.), рассматривающие главным образом поведение синтезированных окислов и гидроокислов Fe, почти не касаются вопросов преобразования природных Fe-минералов различных бокситов. По их данным, при 280° С в щелочных растворах все гидроокислы Fe должны превращаться в гематит. Опыты при 90° С с алюминатными растворами с концентрацией от 100 до 500 г/л Na_2O и a_k от 4 до 30 (в байеровском процессе 160—300 г/л Na_2O , $a_k \approx 3,5—4,1$) и гидроокислями железа показали, что в осадках возникает гидрогематит с примесью Al_2O_3 не более 0,5—0,7 % (даже при высоком $a_k = 30$). При концентрации 300 г/л Na_2O основная фаза преобразования гидроокислов, по их мнению, это — гидрогематит. При температуре 280° так же, как и в щелочи в алюминатных растворах, гидроокись железа переходит в гематит. При обработке гидроокиси Fe щелочным или алюминатным раствором она растворяется, давая коллоидно- и истинно-растворенное железо в количестве 0,023 г/л при 150—200 г/л Na_2O . Однако неясно, что авторы понимают под

аморфной гидроокисью Fe и гидрогематитом, каковы их параметры в изученных ими образцах, пробах, шламах.

Одна из первых работ, посвященных изучению поведения Al-гетита в щелочной среде, принадлежит Ж. Пети, Л. Бейкеру и Е. Герцогу [36]. По их данным, в изученном образце Al-гетита (1—2 % Al) был еще и Cr (1 %). Обработка велась очень крепким раствором — 600 г/л Na_2O при $t = 138^\circ \text{C}$. В зависимости от длительности кипячения в осадке фиксировались различные фазы: через 30 мин — смесь $\alpha\text{-FeO}(\text{OH}) + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, через 45 мин — следы $\alpha\text{-FeO}(\text{OH}) + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и через 60 мин — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом наблюдалась постепенная дегидратация Al-гетита от 12,64 до 4,82 % H_2O . В конечном $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ меньше Al_2O_3 и нет хрома, т. е. они высвободились в раствор. В промежуточных осадках было много, до 4—5 %, Na_2O (феррит натрия?), а в осадке гематитового состава его уже практически нет (< 1 %).

Поведение гетита в щелочно-алюминатных растворах изучал К. Веферс [51]. По его данным, гетит превращается в гематит в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре выше 200°C . Ранее М.Ф. Компаниец (1958 г., 1959 г.) предположила, что при автоклавном выщелачивании гетит дегидратируется в тонкодисперсную окись железа, которая при сгущении вновь гидратируется.

Ш. Жано, Г. Жибер, К. Деграмон [22] исследовали поведение Al-гетитов латеритных бокситов при обработке NaOH при разных режимах. Контроль над составом исходных и конечных продуктов велся с помощью химического, рентгеновского, ДТА и мессбауэровского методов. Для обработки был выбран Fe-боксит гиббсит-Al-гетитового состава с незначительной (< 3 %) примесью каолинита и анатаза (~ 1 %). Гиббсита в образце было ~ 9 %, остальное Al-гетит. При кипячении в растворе щелочи — 62 г/л Na_2O (2N) растворяются только гиббсит и каолинит, Al-гетиты с разной степенью изоморфного замещения Fe — Al (порядка 20 и 30 мол. % Al_2O_3 , по данным мессбауэровской спектроскопии) в этих условиях сохраняются.

Растворение Al-гетита происходит только в автоклаве при $t 200^\circ \text{C}$ и щелочном растворе 100 г/л Na_2O , причем растворяется только наиболее замещенный Al-гетит со степенью замещения Fe—Al ~ 30 мол. %, а менее замещенный ($s \sim 20$ мол. %) Al-гетит сохраняется. В остатках от автоклавного разложения появляется новообразованный гематит (табл. 12).

Интенсивные работы по изучению поведения Al-гетита в байеровском процессе выполнены в Венгрии [53, 45], США и Ямайке [29, 17, 20, 21]. Это вызвано необходимостью перерабатывать бокситы, где Al-гетит является оновным минералом железа, в связи с чем возникает ряд трудностей, в том числе и проблема извлечения Al_2O_3 из Al-гематита бокситов. В случае удачного преобразования Al-гетита в гематит в байеровском процессе высвободился бы не только "изоморфный" алюминий, но и ванадий, а красные шламы гематитового состава легче бы сгущались и отделялись от

Опыты по растворению Al-гетита в щелочи
(степень измельчения образца 200 мкм)

Образцы	Содержание, % Al ₂ O ₃			Al ₂ O ₃ , %		Состав по рентгеновской дифракции
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	нерастворимый	растворимый	
Исходный боксит	17,0	79,3	0,214	—	—	Два Al-гетита (с 20 и 30 мол. %) гиббсит, каолинит, анатаз
Остаток после 30 мин кипячения в растворе 62 г/л Na ₂ O	9,4	86,4	0,109	51,0	49,0	Два Al-гетита с различными степенями замещения
Остаток после обработки 90 мин раствором 200 г/л при 105°C	9,5	87,1	0,109	51,0	49,0	То же
Остаток после 30 мин обработки в автоклаве при 145°C в растворе 100 г/л	9,1	81,2	0,112	52,4	49,6	Два Al-гетита, ГАСН гематит
То же, но при 200°C	4,9	88,6	0,055	25,7	74,3	Один Al-гетит с более низкой степенью замещения, ГАСН гематит

алюминатного раствора, благодаря сокращению удельной поверхности и микропористости гематита. Это сократило бы мощность сектора осаждения и промывки на глиноземных заводах, а также потери щелочи с красными шламами.

Эта проблема встает при переработке гвинейских бокситов (Дебеле и др.), так как в них высокозамещенного Al-гетита 6–10 % (до 30 мол. %), что составляет 1,6–3 вес. % нескрываемого Al₂O₃ только в Al-гетите. Довольно высокие содержания Al-гетита и степени мольного замещения Fe — Al наблюдаются в бокситах Чадобецкого и других месторождений Приангарья и Енисейского края. Количество Al-гетита в них колеблется от 5 до 10 % при степенях замещения 7–17 мол. % Al₂O₃.

До 7 % Al-гетита присутствует в среднетиманских бокситах (от 10 до 17–22 мол. % Al₂O₃). Все эти Al-гетиты отличаются крайней дисперсностью, размер их частиц не превышает, по всей вероятности, $4 \cdot 10^{-8}$ м, а часто значительно меньше.

Для преобразования гетита в гематит есть разные пути [45]. Можно повысить температуру до ~ 300° и применить трубчатые автоклавы, но это экономически невыгодно: надо перестраивать оборудование, увеличивать затраты на теплоэнергию и т.д. Венгер-

ские и американские исследователи [45, 29, 17] предложили осуществлять переработку гетитсодержащих бокситов с добавками CaO и CaO + Na₂SO₄ при температуре соответственно ~ 245 и 235° С. Переработку диаспоровых бокситов с добавлением CaO давно ведут в СССР. Это навело К. Шоймара, Ж. Матиаши и Б. Тотха [45] на мысль, что поскольку гетит обладает кристаллической структурой, изотипной с диаспоровой, то для его разрушения следует добавлять 2—6 % CaO. Уже в 1968 г. были проведены первые лабораторные опыты с латеритными бокситами Гвинеи, где много Al-гетита (К. Solymár, В. Kovács, 1968 г.), при этом удалось добиться увеличения извлечения Al₂O₃ в присутствии CaO, но только при t ~ 245° С, что превышало температурные условия автоклавного производства венгерских заводов, где t не более 235—240° С.

В. Кинг [29] предложил в свое время двухстадийную переработку гетитовых бокситов при температуре 260°, учитывая тот факт, что процесс перехода гетита в гематит требует длительного времени даже при повышенной температуре, и эта реакция идет медленнее, чем растворение минералов Al. Кроме того, часть добавленного CaO связывается в процессе с TiO₂ и P₂O₅.

В последующие годы появились венгерский (№ 164863, 1972 г.) и английский (№ 1382980, 1975 г.) патенты, предлагавшие вести переработку бокситов с добавкой CaO + NaCl. Добавка 3—5 г/л CaO + Na₂SO₄ (венгерский патент № 166061, 1973 г.) ускоряла переход гетита в гематит. Гетит преобразовывался в гематит в лабораторных условиях за 40 мин при добавке CaO и 1/3 г/л Na₂SO₄ (рис. 33).

В ходе опыта выщелачивался боксит с Al-гематитом (12,6 % Fe₂O₃), у которого 18 мол. % Al₂O₃ (другие минералы — гиббсит — 20,3 % Al₂O₃, бемит — 22 %, диаспор — 2,2 %, каолинит — 4,4 %, гематит — 6,1 % Fe₂O₃). При температуре 240° С время перехода Al-гетита в гематит уменьшается до 30 мин, при этом на 1 % возрастает извлечение Al₂O₃. Во всех опытах удалось также на 20 % увеличить отделяемость красного шлама, благодаря уменьшению величины удельной поверхности, которая обратно пропорциональна степени отделяемости шлама.

Разложение гетитового боксита с добавкой CaO + Na₂SO₄ было проверено на глиноземных заводах Венгрии. При температуре 238° С 90 % Al-гетита было преобразовано в гематит за 36 ч при добавлении ~ 3 % CaO и 3—4 г/л Na₂SO₄, извлечение Al₂O₃

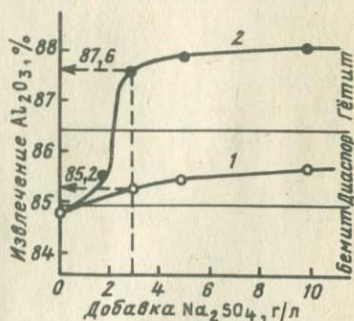


Рис. 33. Воздействие добавки CaO и Na₂SO₄ на извлечение Al₂O₃ при переработке гетитового боксита в лабораторных условиях; с 3% CaO (кривая 1); с 3% CaO + Na₂SO₄ (кривая 2). По К. Шоймару, Ж. Матиаши и Б. Тотху [45].

Условия опыта: 235° С; 40 мин; N₂O кауст = 200 г/т, мол. отн. 1,40. В Al-гетите 18 мол. % Al₂O₃ (1,3 Al₂O₃)

было на 3,6 % выше извлечения, достигнутого за 24 ч при 225° С. Скорость сгущения шлама возросла на 20—30 % за счет перехода Al-гетита в гематит и роста кристаллов исходного гематита. Потери связанной со шламом щелочи при добавке CaO снижаются на 15 %, кроме того, потеря связанной в гидроалюмосиликат натрия щелочи будет на 8—10 % возмещаться сульфатом натрия. При наличии добавок молярное отношение раствора после выщелачивания уменьшается так, как если бы температура в процессе была на 25—30° С выше, что увеличивает эффективность цикла. При добавках CaO + Na₂SO₄ отмечается полное растворение диаспора и бемита, что также увеличивает извлечение Al₂O₃ на ~ 1 %.

Не смотря на такие оптимистические прогнозы венгерских специалистов, подкрепленные, как они пишут, заводскими испытаниями, проблема эта в мире в промышленном масштабе пока не решена. Так, глиноземным заводам Ямайки, работающим при температуре 135—140° С (гиббситовые бокситы) и 205—250° С (бемит-гиббситовые и гиббсит-бемитовые бокситы) не удается добиться высвобождения 3—5 % Al₂O₃ из кристаллической решетки Al-гетита и перевода его в гематит [20, 21]. Так, Н. Браун и Р. Трембли [17] наблюдали, что в одних и тех же условиях бокситы близкого химического

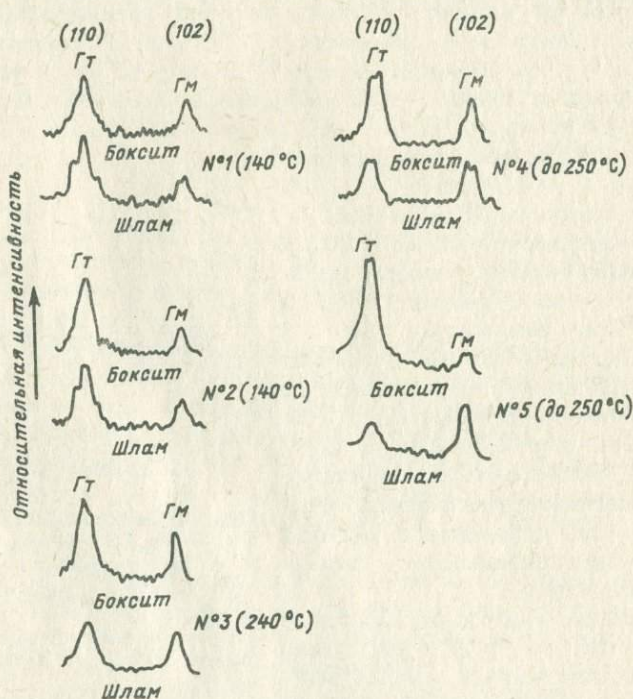


Рис. 34. Рефлексы Al-гетита (110) и гематита (102) в бокситах и шламах пяти (N° 1—5) глиноземных заводов Ямайки (110 — 120 г/л NaOH, добавка CaO). По К. Дэвису [21]

и минерального составов, с близкими содержаниями гетита и гетит-гематитовым отношением при выщелачивании вели себя по-разному, в том числе и в присутствии добавок СаО. Скорость перехода гетита в гематит или магнетит была очень разной.

Как считает К. Дэвис [20, 21] причина этого заключается в особенностях Fe-минералов. Им были изучены с помощью рентгенодифрактометрического метода представительные ежемесячные пробы бокситов, отбравшиеся в течение 4—18 месяцев, и полученные из них шламы на пяти (№ 1—5) глиноземных заводах Ямайки (рис. 34). Все образцы очень осторожно измельчали до размера не более 325 меш, затем концентрировали Fe-минералы по методике В. Кинга — обрабатывали в течение 30 мин при кипячении раствором 226 г/л Na_2O . Из шламов удаляли продукты десиликации, пропуская через суспензию шлама в воде SO_2 в течение 30 мин. Все шламы получены в американском варианте байеровского процесса (концентрация 110—120 г/л Na_2O , t — 140 или 240—250° С) с добавкой СаО для концентрации и контроля над P_2O_5 и иммобилизации TiO_2 и перевода Al-гетита в гематит. По данным К. Дэвиса [21] средний размер частиц Al-гетита колеблется в бокситах от $\sim 1,6 \cdot 10^{-8}$ до $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ м, а гематита — от $2,5 \cdot 10^{-8}$ до $3,4 \cdot 10^{-8}$ м. Соответственно в шламах средний размер кристаллов гетита — от $1,9 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-8}$ м, а гематита — от $2 \cdot 10^{-8}$ до $3,6 \cdot 10^{-8}$ м. После переработки бокситов при низкотемпературном Байере (140° С) размер частиц гетита в одном случае резко меняется, а в другом — остается прежним. При t 240—250° С в двух случаях гетит крупнее в шламе ($1,6 \cdot 10^{-8}$ — $2 \cdot 10^{-8}$), а на одном заводе, наоборот, гетит в шламе мельче ($2 \cdot 10^{-8}$ — $1,7 \cdot 10^{-8}$ м). Гематитовые кристаллиты таких существенных изменений не претерпевают при температурах 140 и 250° С и добавке СаО. А в остальных случаях при 240—250° С в шламах частицы гематита мельче, чем в исходной пробе. Такой разницей в изменении размера частиц гетита трудно объяснить.

О преобразовании Al-гетита и гетита в гематит можно судить по разнице между гетит-гематитовым отношением в бокситах и их шламах (табл. 13) [21].

Таблица 13

Гетит-гематитовое отношение в бокситах и шламах на пяти заводах Ямайки

Завод, №	t передела, °	Гетит-гематитовое отношение		Завод, №	t передела, °	Гетит-гематитовое отношение	
		Боксит	Шлам			Боксит	Шлам
1	140	1,25	0,87	4	250	0,91	0,52
2	140	0,87	0,77	5	250	6,40	0,75
3	240	0,84	0,67				

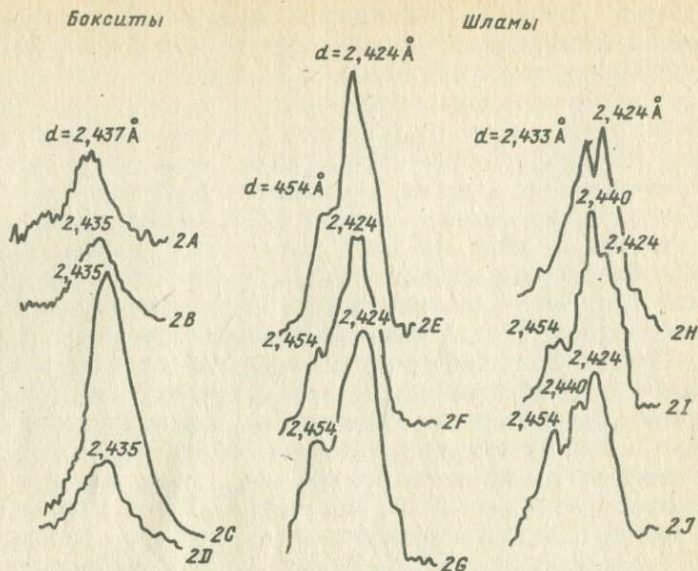


Рис. 35. Дифракционный пик (111) Al-гетита в бокситах (2A — 2D) и шлаках (2E — 2J), свидетельствующий о присутствии Al-гетитов различной степени замещения алюминием. По К. Дэвису [21]

Дифрактограммы Al-гетитов бокситов Ямайки характеризуются довольно уширенным пиком (111) с $d = 2,435\text{--}2,437 \text{ \AA}$ (рис. 35, 2A—2D), что указывает на 14—16 мол. % Al_2O_3 в гетите. А в шлаках пики Al-гетита сразу распадаются на два-три пика Al-гетитов с разными степенями замещения (см. рис. 35, 2E—2J). Здесь есть рефлексы с d_{111} , равным $2,454 \text{ \AA}$ (чистый гетит), $2,440 \text{ \AA}$ (~ 10 мол. % Al_2O_3), $2,435 \text{ \AA}$ (~ 15 мол. %), $2,424 \text{ \AA}$ (~ 23 мол. %).

Ж. Замбо и К. Шоймар [53] наблюдали в процессе Байера явления, свидетельствующие не о высвобождении Al из Al-гетита, а, наоборот, о генерации Al-гетита в алюминатном растворе при ~ 180° С. Этим, возможно, и объясняются более высокие степени замещения Al-гетитов в шлаках, полученных при 140 и 240—250° С с CaO [21]. Если это так, то шлак может в еще большей степени обогащаться тонкодисперсным Al-гетитом с высокой удельной поверхностью и более высокими степенями замещения Fe—Al. Вместо экономического выигрыша это приведет к ухудшению сгущения, к сорбированию щелочи, а захват гетитом алюминия из раствора еще больше понизит извлечение Al_2O_3 . Результаты исследований К. Дэвиса [21] на заводах Ямайки оказались не столь обнадеживающими, особенно для условий низкотемпературного байеровского процесса.

С этой точки зрения нами было проведено изучение бокситов и шламов с месторождений Дебеле (Гвинея) и Вежаю-Ворыквинс-

Параметры Al-гетита и гетит-гематитовое отношение
в бокситах и их шламах

Но- мер обра- зца	Порода и продукт ее переработ- ки	Содержание, %		Гетит-ге- матитовое отношение	Al ₂ O ₃ в гетите, мол. %	Ширина Δ 1/2 (110) гетита, ° 2θ
		Гетит + Al- гетит	Al-гемат- тит			
Месторождение Дебеле						
1	Боксит	5	17,4	0,29	~ 30	0,60
	Шлам — 105° С	10,4	20,5	0,50	~ 34	0,67
	Шлам—230° С	37,5	20,0	1,90	~ 32	0,70
2	Боксит	8	15,7	0,51	~ 34	0,58
	Шлам — 105° С	30	22,0	1,36	35	0,55
	Шлам — 250° С	37	18,0	2,05	28	0,61
Вежаю-Ворыквинское месторождение						
3	Боксит	9	13,5	0,66	10,5	0,50
	Шлам	5,4	31,4	0,17	12	0,50
4	Боксит	6	17,0	0,35	10	0,50
	Шлам	~ 5	27,0	0,18	14	0,46
5	Боксит	~ 1	4,0	0,20	3	0,50
	Шлам	6	16,0	0,37	~ 6	0,55
6	Боксит	3,5	17,0	0,20	15	0,70
	Шлам	Сл.	50,0	—	~ 25	—
7	Боксит	2	Нет	—	10	0,50
	Шлам	5	3	1,60	22	0,50
8	Боксит	Сл.	13	—	22	0,88
	Шлам	10	20	0,5	26	Не опр.
9	Боксит	~ 1	25	0,04	~ 3,5	—
	Шлам	~ 5	52	0,09	3	—
10	Боксит	7	21	0,33	8	Широкая
	Шлам	7	55	0,12	6	"

кого (Средний Тиман). Бокситы Дебеле были представлены заводскими пробами и их шламами, полученными при 105 и 230° С с добавками CaO и Na₂SO₄ (табл. 14). Сравнение гетит-гематитового отношения бокситов и шламов показывает, что в процессе выщелачивания преобразования Al-гетита в гематит не произошло. Чистого

гетита в пробах 1,5—2 %, Al-гетита 6—8 %, степень его замещения 30—34 мол. % Al_2O_3 . В шламах, полученных при 105 и 230° С, отмечается накопление Al-гетита, в то время как количество Al-гематита возрастает очень слабо. Степень замещения Fe—Al— в Al-гетите в 1-й группе "боксит — шлам" слегка возрастает от 30 до 34 мол. %, а во 2-й — при 230° С убывает от 34 до 28 мол. % Al_2O_3 . На рентгенограммах бокситов и шламов ширина, замеренная на половине высоты пиков, несколько возрастает в высокотемпературных шламах. Расценивать это однозначно как показатель уменьшения размера частиц нельзя.

В бокситах и шламах Вежаю-Ворыквинского месторождения Al-гетит имеет значительно более низкие степени замещения Fe—Al: 3—15 и лишь в одном образце до 22 мол. % Al_2O_3 . Здесь в большинстве групп образцов ("боксит — шлам") наблюдается уменьшение гетит-гематитового отношения в шламах по сравнению с исходным бокситом, т. е. создается впечатление, что часть гетита и Al-гетита трансформируется в гематит при выщелачивании. Однако почти во всех шламах у Al-гетита наблюдается более высокая степень замещения Fe—Al, чем была у гетита в исходном боксите. Конечно, можно считать, что более высокозамещенная часть Al-гетитов более устойчива к растворению, как это показали для Al-гетитов латеритных почв К. Норриш и Р. Тейлор [34]. Но есть противоположное мнение [22] о том, что трудно растворяется менее замещенный Al-гетит. Можно предположить также, что Al-гетит генерируется в процессе Байера.

Ясно только одно, что полного перехода Al-гетита в гематит в условиях байеровского процесса не происходит, Al-гетит попадает в шламы, что ухудшает процесс их сгущения и отделения. Однако у среднетиманских бокситов трансформация Al-гетит→Al-гематит при выщелачивании проходит довольно активно и иногда составляет 100 %. Преобладание в шламе Al-гематита должно благоприятно сказаться на процессах отделения красных шламов при переработке среднетиманских бокситов. И, наоборот, в шламах гвинейских бокситов явно преобладает Al-гетит с высокими степенями замещения, что обусловит большие потери (до 3 % Al_2O_3) глинозема со шламами, а также затруднит процесс их сгущения и вызовет потери щелоци, сорбированной тонкодисперсным Al-гетитом.

Таким образом, проблему трансформации гетита и Al-гетита в процессе переработки бокситов байеровским методом нельзя считать в настоящее время решенной. Необходимо тщательное изучение с применением рентгена и мессбауэровской спектроскопии заводских продуктов переработки самых разных бокситов, а не их синтетических аналогов.

О поведении Al-гематита при переработке бокситов

Широкое распространение Al-гематита в бокситах почти всех типов свидетельствует о том, что при переработке бокситов недоиз-

влечение будет связано с ним, а не только с Al-гетитом, которого часто значительно меньше в бокситах. Если в среднетиманских бокситах, где в Al-гематите всего 3—8 мол. % Al_2O_3 , эта потеря будет составлять всего 0,08—0,9 % Al_2O_3 , ушедшего с красным шламом, то в других месторождениях эти потери могут составить 1—3,5 % Al_2O_3 .

В большей части месторождений СССР (исключение — Высокопольское месторождение, некоторые бокситы Приангарья) гетит-гематитовое отношение в бокситах < 1 , т. е. в них преобладает Al-гематит.

В отличие от Al-гетита Al-гематит считают абсолютно инертным в процессе переработки бокситов по методу Байера. Полагают, что те бокситы, где он преобладает над Al-гетитом, будут хорошо сгущаться при отделении красных шламов, не потребуют больших затрат на флокулянты. Al-гематит в бокситах имеет размерность $2 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-8}$, $> 4 \cdot 10^{-8}$, $< 10^{-7}$ м, но в некоторых типах значительная доля приходится на Al-гематит размерностью $< 8 \cdot 10^{-9}$ м. По всей вероятности, такой мелкий Al-гематит будет тоже сорбировать щелочь из алюминатных растворов, что потребует дополнительных стадий промывки шламов. Правда, осаждаться такой шлам будет гораздо быстрее Al-гетитового (см. рис. 13).

Гематит из разных месторождений в одних и тех же условиях растворения ведет себя по-разному. На рис. 36 показано по изменению полуширины, замеренной на половине высоты $\Delta 1/2$ пика (104) гематита, что в бокситах Уэйпы (Австралия) и Гаити он ведет себя однозначно, но не так, как в бокситах Халимбы (Венгрия) и Фрии (Гвинея) [15].

Исследование бокситов и их шламов, полученных при температуре 105 и 230—240° С, показывает, что ни в одном случае при разложении Al-гетита не возник чистый гематит. Образуется при этом тоже Al-гематит с такой же и даже с более высокой степенью замещения железа алюминием (табл. 15). Это объясняется тем, что в процессе выщелачивания при частичном разложении Al-гетита возникает не гематит, а Al-гематит примерно с такими же степенями замещения, как были у исходного Al-гетита.

В пробах бокситов Среднего Тимана (см. обр. 1 и 2 в табл. 15) присутствует Al-гематит с низкими степенями замещения 3,5 мол. % и Al-гетит с 10,5 мол. % Al_2O_3 (см. табл. 14, обр. 3). В шламе обр. 1

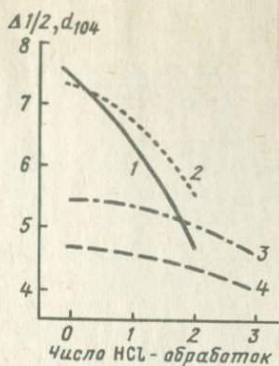


Рис. 36. Характер изменения полуширины ($\Delta 1/2$), замеренный на половине высоты дифракционного рефлекса (104) гематита из разных месторождений бокситов (1 — Уэйпа, Австралия; 2 — Гаити; 3 — Халимба, Венгрия; 4 — Фрия, Гвинея) при их обработке НСЛ. По Д. Бардоши, К. Юнас, А. Имре и др. [15]

Параметры Al-гематита в бокситах и их шламах (по данным рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии)

Номер образца	Порода и продукт ее переработки	d , (104), Å	a_0 , по (300), Å	l (104), ° 2 θ	$H_{эфф}$	Al ₂ O ₃ , мол. %	$\frac{\Gamma}{2}$, мм/с
Вежаю-Ворыквинское месторождение							
1	Боксит	2,697	5,034	0,44	511	3,5	0,45
	Шлам 240° С	2,697		0,35			
2	Боксит	2,697	5,029	0,35	511	3,5	0,55
	Шлам 240° С	2,696		0,30			
Месторождение Дебеле							
3	Боксит Шлам 105° С	2,692	5,028	0,60	502	12	0,60
		2,692		0,65			
	Шлам 105° С То же, прокаленный при 600° С	2,690	5,026	Шир.	501	18	0,70
		2,687	5,023				
	Шлам 240° С	2,692	5,019	0,55	502	12	0,60
Шлам 240° С То же, прокаленный при 600° С	2,687		0,55	508 474*	6,5 30	0,70	

* Al-гематит, образовавшийся из Al-гетита после прокаливания шлама при 600° С.

(240° С) Al-гематит имеет ту же степень замещения 3—5 мол. % Al₂O₃, а Al-гетит даже несколько большую, чем в исходном обр. степень замещения — 12 мол. % Al₂O₃ (см. табл. 14, обр.3).

В бокситах Дебеле Al-гематит и Al-гетит характеризуются высокими степенями замещения. Так, в обр. 3 (см. табл. 15) в Al-гематите — 12 мол. % Al₂O₃, а в Al-гетите ~ 30 мол. % (см. табл. 14, обр.1). В шламе (105° С) обр. 3 наблюдаются уже два Al-гематита — один с 15 мол. %, а другой — с 27 мол. % Al₂O₃, который, вероятно, образовался из высокозамещенного Al-гетита. В этом шламе также сохраняется Al-гетит (~ 20 %) со степенью замеще-

ния выше 30 мол. % (табл. 14, обр.1). В прокаленном обр. 3 (при 600° 3 ч) возникают два Al-гематита с 18 и ~ 30 мол. % Al_2O_3 . Интересно, что в более высокотемпературном шламе (240° С) обр. 3 Al-гематит сохраняет свои 12 мол. % Al_2O_3 и второго Al-гематита из Al-гетита не образуется, и в нем остается также Al-гетит с ~ 30 мол. % Al_2O_3 (см. табл. 14, обр. 1).

Таким образом, пока нет никаких доказательств того, что при выщелачивании бокситов происходит переход Al-гетитов в чистый гематит с высвобождением Al в раствор. Как показывают опыты, Al-гетит при выщелачивании в стандартных условиях байеровского процесса с добавками CaO и Na_2SO_4 переходит частично в Al-гематит с теми же степенями замещения, и извлечение Al_2O_3 не улучшается. Иногда предлагается переводить гетит в бокситах в гематит, прокаливая бокситы при 300—500° С (М.Ф. Компаниец, 1958 — 1959 г.; С.И. Кузнецов, В.А. Деревянкин, 1964 г.) перед выщелачиванием, но при этом Al-гетит перейдет в Al-гематит с той же степенью замещения Fe—Al, что приведет к потере Al_2O_3 , связанного с минералами Fe, при выщелачивании бокситов. Выигрыш будет достигнут только при процессе сгущения и отделения красных шламов.

ГЛАВА VI

О ГЕНЕЗИСЕ МИНЕРАЛОВ БОКСИТОВ

Латеритная природа вещества бокситов в настоящее время ни у кого не вызывает сомнения. Около 95 % бокситов мира латеритные. Наиболее "слабым местом" в расшифровке условий формирования бокситов продолжает оставаться недостаточное ясное понимание механизма формирования отдельных минералов, тех или иных минеральных ассоциаций бокситов. Все это в полной мере относится и к минералам железа.

Некоторые черты генетической приуроченности Al-гетита и Al-гематита наметились уже при анализе их распространения в различных типах бокситов. Так Al-гетит — типичный первичный минерал латеритных бокситов, образованных по алюмосиликатным породам и сохраняющих их реликтовые структуры и текстуры. Количество Al-гетита, находящегося здесь в парагенезе с гиббситом, достигает 20 % и более, степень его изоморфного замещения высокая, нередко до 30 мол. % Al_2O_3 . Уже в первичном латеритном профиле намечается некоторая дифференциация минералов Fe : Al-гетит часто приурочен к нижней части латеритных бокситов, а Al-гематит более типичен для верхней. Такое распределение Al-гетита и Al-гематита наблюдается в бокситовом профиле Ямайки, который также имеет латеритное происхождение, развит по алюмосиликатному материалу (туфы, глины), принесенному на карбонатную подошву.

Смену постоянно влажного тропического климата на переменнo влажный приводила к структурно-минералогическим преобразованиям латеритных бокситов. Этому способствовала резкая смена жарких сезонов: влажного с интенсивной фильтрацией метеорных вод, частичным обводнением профиля, процессами гидратации, растворения и гелефикации первичных минералов и сухого, когда шло активное выпадение из растворов, дегидратация и рекристаллизация окислов и гидроокислов Al и Fe. При этом вместо реликтовых псевдоморфных структур первичных латеритных бокситов широкое развитие получали конкреционные структуры. Реликтовые структуры исходных пород, свидетельствующие о "прошлом" бокситов, нередко сохраняются в виде "останцов" в ядрах конкреций. Такими конкреционными (пизолитовыми) бокситами, распространенными в виде непрерывного пласта мощностью 1—9 м на площади 11 тыс. км² (запасы > 2 млрд. т), представлено месторождение Уэйпа в Северной Австралии.

Подобное преобразование первичных латеритных (псевдоморфных) бокситов сказывается не только на их структурном облике, но и на минеральном составе. В составе конкреции Al-гетит уже играет подчиненную роль, типичными являются высокозамещенные (до 16—18 мол. % Al₂O₃) Al-гематит, Al-магнетит, Fe-корунд, бемит.

Бокситы осадочного и осадочно-латеритного генетических типов наследуют минеральный состав исходных бокситов. Это прекрасно видно на примере меловых карстовых бокситов Северного Казахстана и Сибири. В них в отличие от латеритных могут содержаться чистые гетит и гематит, которые попадают в эти бокситы с инородными Fe-обломками. Например, на Аятском, Козыревских и других месторождениях Северного Казахстана бокситы мелового возраста буквально "нашпигованы" обломками мартита, принесенными из карбонатных железорудных образований. Незначительное количество чистого гетита (1—3 %) возникает в бокситах под действием вторичных процессов, например, при окислении шамозита и сидерита (Северный Казахстан, Средний Тиман).

Сравнение близких по способу образования и локализации, но различных по возрасту геосинклинальных карстовых бокситов о. Ямайка (миоцен) и СУБРа (девон) обнаруживает разницу в составе, особенностях и парагенезе минералов Fe. Для молодых бокситов Ямайки характерны Al-гетит и Al-гематит с высокими степенями замещения (16—24 и 15—17 мол. % Al₂O₃), гиббсит и бемит. В девонских бокситах СУБРа нет Al-гетита, 20—23 % Al-гематита имеет более низкие степени замещения Fe—Al, не превышающие 8—11 мол. % Al₂O₃, находится в парагенезе с бемитом и диаспором. Al-гематит с низкими степенями замещения вообще характерен для более древних девонских и карбоновых бокситов. Вероятнее всего предположить, что это — результат воздействия более поздних процессов эпигенеза и начального метаморфизма, тектонического воздействия и др., в совокупности приводящих к преобразованию ми-

нералов бокситов, появлению более устойчивых в этих условиях фаз (гематита, диаспора), более "чистого" состава, благодаря удалению примесей при рекристаллизации.

Наличие изоморфной примеси алюминия в кристаллических решетках гетита (до 30—35 мол. %) и гематита (до 16—18 мол. % Al_2O_3) позволяет сделать некоторые выводы о механизме формирования этих минералов в латеритном процессе и при дальнейшем преобразовании бокситового вещества. Следует подчеркнуть, что изоморфизм Fe и Al свойствен не только минералам железа, но и минералам алюминия в бокситах. По имеющимся данным в гиббсите из латеритных псевдоморфных бокситов содержится до 1,5 мол. % Fe_2O_3 . В бемите из бокситов Западной Гвинеи определено 2,5 вес. %, из бокситов СУБРа — 0,48 вес. % Fe_2O_3 (К.С. Ершова, О.В. Щербак, А.С. Солнцева и др., 1975 г.). Факт вхождения Fe^{3+} в кристаллическую структуру диаспора бокситов Арьеж (Франция) был установлен С.Кайер и Т.Побегэн (S. Caillere, T. Pobegin, 1966 г.). Fe-диаспор был синтезирован, он содержит от 10 до 20 мол. % Fe_2O_3 [19]. В Fe-корунде, выделенном из бокситов Казахстана, определено от 4 до 11 мол. % Fe_2O_3 (М.В. Пастухова, Т.В. Ткачева, 1975 г.). По данным Р.Бизэ, К.Де-грамон, Ш.Жано и др. [19] в Fe-корунде бокситов и латеритов содержится 8—9 мол. % Fe_2O_3 , 0,20—0,35 мол. % Fe_2O_3 определено в каолинитах латеритных образований тропической зоны (Ch. Janot, H. Gibert, Ch. Tobias, 1973 г.). Для минералов Al в бокситах свойственны гораздо более низкие степени замещения Al—Fe, чем для минералов Fe.

При формировании латеритных бокситов сохраняется реликтовая структура исходной породы, сложенной в идеальном случае мелко-, средне- или крупнокристаллическим гиббситом и скрытокристаллическими Al-гетитом и Al-гематитом. Изоморфное замещение железа алюминием (до 18—35 мол. %) в гетите и гематите латеритных бокситов неопровержимо свидетельствует о том, что в процессе своего образования, эти минералы проходили "стадию раствора", т. е. другими словами они формировались при соосаждении соединений Fe и Al из раствора.

При латеритном выветривании Fe^{2+} высвобождается из минералов исходных пород (пироксены, биотит, амфиболы и др.), обогащая поровые воды и окисляясь до трехвалентного соединения. Совместное присутствие в новообразованных минералах железа и алюминия указывает на поступление некоторых количеств последнего в раствор одновременно с железом. Изотопно-кислородные данные, представленные В.А. Теняковым [13] для латеритных бокситов, свидетельствуют о том, что при формировании гиббсита "акт растворения и последующего хемогенного выпадения" не имел места, так как в случае обмена с кислородом дренажных метеорных вод неминуемо должен был бы проявиться эффект "утяжеления" изотопного состава кислорода новообразованного гиббсита, как следствие обогащения его кислорода более тяжелым изотопом ^{18}O . Для латеритных бокситов $\delta^{18}O$ составляет в среднем + 7,8 ‰, что по мнению

В.А. Тенякова, указывает на формирование гиббсита из "остаточных" структурных мотивов типа $Al(OH)_4^-$, далее полимеризующихся до $(Al_2(OH)_2)_6^{4-}$, "легкий" кислород которых "наследовался" от исходной породы и не заменялся более тяжелым ^{18}O , как это было бы при полном растворении и сосаждении. Однако факт широкого распространения в бокситах "смешанных" $Al-Fe$ -минералов говорит об участии в их формировании раствора, о их хемогенной природе. Если проанализировать отдельные величины $\delta^{18}O$ для бокситов, то оказывается, что они нередко отклоняются от средней + 7,8 ‰, достигая + 13—18 ‰. В.А. Теняков [13] объясняет этот факт "утяжеления" кислорода участием коллоидных и истинных растворов, несущих Al при образовании вещества осадочных бокситов, или влиянием вод карбонатных пород подошвы карстовых бокситов, у которых $\delta^{18}O$ до 25,0 ‰ и выше.

Однако наблюдаемое нередко в бокситах разного типа "утяжеление" кислорода до 18 ‰, вероятнее всего, связано с тем, что в их составе часть минералов, во всяком случае Al -гетит и Al -гематит, образовались "хемогенным" путем, получив свой кислород ^{18}O из метеорных вод. Например, для латеритных бокситов Лакоты (Берег Слоновой Кости) характерны величины $\delta^{18}O$ 14,8 ‰ для бемита, 10,6—11,3 ‰ для гиббсита, а в бокситах Бедарье и Бо (Франция) — 16 ‰ для бемита [16]. Такие цифры скорее всего результат обмена с кислородом метеорных вод, производивших латеритизацию пород.

У.Швертман, Р.Фитцпатрик, Р.Тейлор и Д.Люис [49, 41], моделировавшие условия образования Al -гетитов и Al -гематитов в почвах, тоже пришли к выводу, что Fe -минералы почв выпадают из растворов, в которые компоненты поступают при выветривании пород. Проведенные ими опыты при низких ($< 100^\circ C$) температурах позволили установить роль Al при образовании окислов и гидроокислов Fe .

Основываясь на многочисленных экспериментах, одним из возможных путей образования Al -гетита и Al -гематита они считают двухстадийный процесс, когда сначала из раствора осаждается водная окись Fe Al -ферригидрит, который затем при старении в зависимости от условий водной среды преобразуется в Al -гетит или Al -гематит или их смесь. Как показали опыты, наличие в системе Al наряду с Fe оказывает влияние на тип конечного продукта и его свойства.

В щелочной среде, лишенной Al , единственным конечным продуктом оказывается гетит, по мере добавления в раствор Al , начиная с 1 мол. %, увеличивается количество гематита, который при низких концентрациях находится в смеси с гетитом (рис. 37). При любых концентрациях KOH (от 0,001 до 1 М) вхождение Al в структуру гетита увеличивается с возрастанием концентрации Al . А при постоянной концентрации Al в системе степень замещения гетита возрастает с уменьшением щелочности (при 1 М KOH — 1 мол. % Al , при 0,03 М — 19 мол. % Al), т. е. степень вхождения Al в гетит зависит как от концентрации щелочи, так и от количества Al в начальном растворе. Железо в щелочном растворе присутствует в

виде $[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$ [30]. Повышение температуры старения исходного осадка (от 25 до 90 °С) способствует образованию Al-гематита, особенно тогда, когда в растворе много Al. Из сказанного вытекает, что гетит-гематитовое или Al-гетит-Al-гематитовое отношение в конечных продуктах синтеза является функцией концентрации $[\text{OH}]$, $[\text{Al}]$ и температуры. Влияние увеличения температуры на образование гематита понятно, так как в этом случае идет процесс дегидратации. Подобные условия создаются, например, в самой верхней зоне латеритного профиля. Как показали опыты, гетит образуется из ферригидрита через "акт растворения", а гематит — при агрегации частиц ферригидрита и обрастании образовавшихся ядер [23]. То, что увеличение концентрации $[\text{OH}]$ способствует образованию гетита и вхождению Al в его структуру, подтверждает вывод о его выпадении из раствора, так как ферригидрит растворяется лучше в более щелочной среде, а Al, чтобы войти в растворенном виде. Тормозящая роль Al в системе по отношению к гетиту, появление при этом гематита или Al-гематита очевидны, но до конца пока не ясны.

Для образования Al-гематита необходимо, чтобы старение Al-ферригидрита происходило в среде с $\text{pH} \sim 7-8$; при $\text{pH} < 7$ или > 8 оно менее эффективно. Если гетит, формирующийся при растворении ферригидрита, может брать Al из "старящего раствора", то Al-гематит лучше всего образуется из Al-ферригидрита, среди агрегатов которого без их растворения он зарождается [49]. Вхождение Al в гематит сильно влияет на морфологию его кристаллов, способствует их росту по кристаллографическим направлениям x и y и замедляет его по z .

Особенно интересно для генезиса почв и бокситов то, что на образование минералов Fe влияет не только наличие соосажденного или растворенного алюминия, но и присутствие глинистых минералов и гиббсита, которые являются источниками Al. Например, в условиях одной и той же величины pH , равной 5, и при температуре 70 °С без добавки Al формируются гетит и гематит (3:1). Добавка в раствор каолинита слабо уменьшает пропорцию гетита, наличие иллита благоприятно для образования гематита, от гетита остаются только следы. Такие минералы, как гиббсит, смектиты, аллофан, окончательно тормозят развитие гетита. Присутствие этих минералов влияет также на степень кристаллизации новообразованных минералов. Так, при наличии аллофана и смектитов образуются наименее

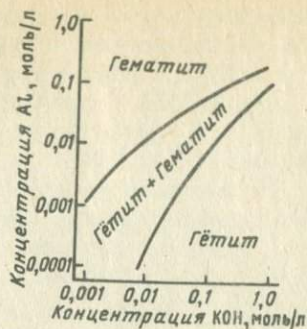


Рис. 37. Поля образования гетита и гематита при 70° С и различных концентрациях Al и KOH после 16 дней старения осадка. По Д. Льюису, У. Швертману [30]

окристаллизованные минералы Fe. Что касается степени замещения алюминием, то гетит, образованный в присутствии каолинита, имеет 7 мол. % Al, а гематит, образованный в одной системе с гиббситом, 10 мол. % [42]. В щелочной среде, благоприятной для образования гетита, в присутствии гиббсита возникает высокозамещенный Al-гетит (14 мол. % Al) с примесью гематита.

Приведенные экспериментальные данные позволяют понять некоторые парагенезы минералов, которые встречаются в бокситах. Так, парагенез нижних частей латеритного профиля Al-гетит — гиббсит свидетельствует о щелочных условиях образования, а Al-гематит — гиббсит — о слабокислых, что обусловлено не только падением щелочности из-за расходования резерва K, Na, Ca, Mg по мере их выноса, но и действием фильтрующихся сверху вод, обогащенных CO_2 . Латеритизация кварц-каолиновых пород, лишенных щелочных и щелочноземельных элементов, идет в нейтральных и кислых условиях, здесь следует ожидать парагенеза гиббсита с Al-гетитом и Al-гематитом. Дальнейшее преобразование латеритного профиля Al-гетит-гиббситового состава должно идти по линии сокращения Al-гетита за счет образования Al-гематита, что мы и наблюдаем, например, в пизолитовых бокситах Северной Австралии и Северного Казахстана. Этот тип конкреционных бокситов, образованный за счет первичных латеритных псевдоморфных бокситов, слагается минералами (Al-гематит, Al-маггемит, Fe-корунд, бемит, гиббсит), которые образовались при растворении и повторной кристаллизации первичных Al-гетита и гиббсита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ведущим процессом получения глинозема в СССР и в мире остается байеровский, а главным сырьем — бокситы. Вся ветвь процесса, связанная с отделением шлама, его промывкой, а в случае последовательного варианта схемы Байер — спекание еще и с фильтрацией, обуславливается соотношением, свойствами и размерностью минералов окиси и гидроокиси железа, их скоростью осаждения, способностью агрегироваться, сорбировать щелочь и т. д.

Способ Байера — самый экономичный, поэтому специалисты постоянно изыскивают возможности его совершенствования без изменения основных принципов технологии. Техничко-экономические показатели байеровского процесса улучшают путем повышения температуры выщелачивания, применения добавок (CaO , Na_2SO_4 , FeO и др.), предварительного обжига (при $350 - 500^\circ \text{C}$), восстановления железа, тонкого размола и др. Во всех этих случаях надо учитывать специфические особенности минералов окиси и гидроокиси железа бокситов — Al-гетита и Al-гематита.

Повышение температуры выщелачивания $> 250^\circ \text{C}$, добавка CaO и другие меры оказывают благоприятное влияние на трансформацию Al-гетита в Al-гематит, что улучшает течение процесса отделения шламов, но пока не позволяет в промышленном масштабе добиться высвобождения Al, изоморфно входящего в кристаллическую решетку Al-гетита. Поведение Al-гетита в щелочном растворе недостаточно изучено. Тот факт, что он, будучи очень тонкодисперсным, может не только не высвободить Al из своей структуры, но, наоборот, набирать Al из алюминатного раствора, пока еще до конца не исследован. Для этого необходимо проведение сравнительного изучения бокситов и их лабораторных и заводских шламов на большом количестве проб, отобранных систематически в процессе переработки различных бокситов. Исследовать степени изоморфного замещения в Al-гетитах и Al-гематитах следует, используя данные не только рентгеновской дифракции, но и эффекта Мессбауэра, в противном случае из поля зрения исследователей выпадает наиболее тонкодисперсная "рентгеноаморфная" фаза, особенно влияющая на течение процесса получения глинозема.

Предложения с предварительным обжиге бокситов тоже должны учитывать состав и особенности минералов Fe, так как если в бокситах много Al-гетита с высокими степенями замещения Fe — Al (например, гвинейские бокситы Дебеле и других латеритных месторождений, ямайские и высокопольские бокситы, некоторые бокситы Енисейского кряжа, Приангарья), то в результате обжига Al-гетита перейдет в Al-гематит, и от 1 до 5 % Al_2O_3 будет потеряно с красным шламом.

Тонкий размол в мельнице до аморфизации минералов сделал бы неразрешимой проблему отделения шламов, кроме того, аморфизованные окислы и гидроокислы Fe сорбировали бы много щелочи, а также, попадая в алюминатные растворы, снижали бы их стойкость [8].

Предложенный Л.П. Ни (1967 г.) последовательно-комбинированный способ Байер — гидрохимия, возможно, более эффективен в отношении Al-гетита, который может разложиться частично или полностью при переработке в специальной ветви вместе с белым шламом и CaO при температуре 270—290° C в крепких растворах щелочи. Однако поведение природных минералов железа в гидрохимических переделах производства глинозема изучено пока тоже недостаточно. Венгерским специалистам К. Шоймар, Ж. Матиаши и Б. Тотху [45] в лабораторных и полужаводских условиях удалось добиться перехода Al-гетита в гематит, следовательно, необходимо далее продолжать подобные опыты, искать в рамках параметров байеровского процесса условия, которые позволили бы перевести Al-гетит в гематит (или Al-гематит).

Много Al-гетита в бокситах Енисейского края и Приангарья (5—20 %) со степенями замещения 5—17 мол. % Al_2O_3 , в бокситах Высокопольского (5—25 %) с 5—30 мол. % Al_2O_3 , т.е. потери Al_2O_3 с минералами могут составить 4,5 — 5 %. В этих бокситах много и Al-гематита (3—10 %) с высокими до 16 мол. % степенями замещения Fe — Al.

Большие потери с минералами Fe можно ожидать от бокситов Дебеле, закупаемых в Гвинее, где 6—12 % Al-гетита с 20—30 мол. % Al_2O_3 (потери 1,5 — 3,5 % Al_2O_3) и 14—15 % Al-гематита с 8—18 мол. % Al_2O_3 (потери еще 1—1,5 % Al_2O_3).

Эта проблема не стоит для бокситов СУБРа, Северного Казахстана и Среднего Тимана, где почти нет Al-гетита.

Для проведения исследования железистых минералов бокситов и их шламов необходимо установить тип и особенности (изоморфизм, размерность, степень упорядоченности и др.) минералов окиси и гидроокиси Fe. Как показало ознакомление с работами последних лет, посвященных этому вопросу, достаточно разработанных методов изучения этих минералов, особенно гематита, нет.

Это приводит к тому, что при выяснении поведения минералов Fe в технологическом процессе оперируют такими несуществующими минералами, как гидрогематит, лимонит, гематогель, алюмоферриты. При описании шламов байеровского процесса одни пишут, что они состоят из окислов Fe, ГАСН, титанитов Ca и Na [7], а другие, что красный шлам "бокситов представляет тонкокристаллическую до аморфной структуры массу, интенсивно пропитанную окислами и гидроокислами Fe, которые определяют цвет шлама и поверхностные свойства его составляющих" (Л.Н. Поляков, 1972 г.).

Ясно, что для целей технологической минерализации нужен иной уровень диагностики компонентов бокситов и продуктов технологического процесса. Необходима оценка качества байеровских

бокситов по двум критериям — удельному расходу бокситов и щелочи, т. е. оценка фактического извлечения глинозема из бокситов при оптимальных условиях процесса и т. д. Однако есть и другая цель — добиться при переработке бокситов извлечения выше, чем фактическое, а в решении этой задачи может помочь только знание специфических особенностей минералов бокситов различного типа и их поведения в процессах переработки.

Одни из первых поставили задачу сравнить свойства минералов в различных бокситах К. Йонас, К. Шоймар, Д. Бардоши и др. [26, 15]. Ими установлено, что минералы Al и Fe обнаруживают в каждом конкретном случае индивидуальные физические и химические свойства, что сказывается на их поведении при выщелачивании, создает определенную проблему при выборе эталонов для количественного анализа, ставит под сомнение моделирование технологических процессов с синтетическими минералами, так как природные и синтетические минералы окиси и гидроокиси Fe обнаруживают резко различную активность при растворении. Большое значение имеет величина степени замещения Fe — Al в минералах Fe; в зависимости от этого меняется их степень совершенства и степень кристалличности, что также влияет на их поведение при растворении и термической обработке.

Индивидуальные особенности минералов слагаются как в процессе формирования, так и под воздействием более поздних процессов изменения бокситов. Наметилась приуроченность тех или иных минералов окиси и гидроокиси Fe с разными степенями замещения Fe — Al и другими особенностями к определенным минеральным парагенезам и генетическим типам бокситов.

Важно учитывать особенности минералов окиси и гидроокиси железа на стадии разведки и подсчета запасов месторождений бокситов, а также позднее, при подготовке месторождения или отдельных залежей к эксплуатации. Надо определять не только такие показатели, как соотношение Al_2O_3 и SiO_2 (кремниевый модуль), но и особенности (изоморфизм, размерность и др.) и соотношение (гетит-гематитовое) минералов окиси и гидроокиси Fe, а не только валовое количество Fe_2O_3 . Это даст возможность при промышленной оценке руд месторождения охарактеризовать полностью их вскрываемость и определить причины недоизвлечения Al_2O_3 , а также предопределить скорость отделения шламов данных бокситов. В ряде случаев имеет смысл оконтуривать отдельные залежи бокситов, сильно обогащенных Al-гетитом, и их селективно обрабатывать.

Учитывая экономическую выгоду, которую может дать изучение поведения минералов окиси и гидроокиси железа при переработке бокситов, следует эти работы вести более интенсивно, чем сейчас, используя современные методы технологической минералогии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бенеславский С.И. Новые алюмосодержащие минералы бокситов. — ДАН СССР, т.113, № 5, 1957, с. 1130—1132.
2. Бронева В.А., Фурмакова Л.Н. Условия формирования алюмогетитов в бокситах. — Зап. Всес. Минер. об-ва, ч. 104, 1975, с. 461—466.
3. Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразаева Т.К. Исследование эффекта Месбауэра в гидрогетите. — Кристаллография, т. 21, вып. 4, №976, с. 774—781.
4. Гольдман М.М., Ни Л.П., Халыпина О.Б. К расчету извлечения глинозема в процессе Байера. — Цвет. металлургия, № 1, 1975, с. 21—27.
5. Изюмов Ю.А., Озеров Р.И. Магнитная нейтронография. М., Наука, 1966.
6. К вопросу об изоморфизме Fe — Al и количественной оценке гематита в бокситах/М.В. Пастухова, Т.В. Ткачева, Е.Г. Умнова, В.И. Михайликова. — В кн.: Сб. науч. тр. ВИМС. М., 1977, с. 105—110.
7. Комплексное использование низкокачественных бокситов. М., Металлургия, 1972.
8. Кузнецов С.И., Деревянкин В.А. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. М. Металлургиздат, 1964.
9. Лизалек Н.А., Мандрикова Н.Т., Храмов Ю.Я. Изучение изоморфизма в минералах железа и алюминия бокситов Приангарья. — Геология и геофизика, № 1, 1975, с. 136—140.
10. Ни Л.П., Гольдман М.М., Соленко Т.В. Переработка высокожелезистых бокситов. М., Металлургия, 1979.
11. Об особенностях минералов железа бокситов Среднего Тимана/М.В. Пастухова, В.И. Михайликова, Л.С. Солнцева и др. — В кн.: Сб. науч. тр. ВИМС. М., 1978, с. 29—48.
12. Руксби Х.П. Окислы и гидроокислы алюминия и железа. — В кн.: Рентг. методы изучения и строения глинистых минералов. Отв. ред. Г.М. Браун. М., Мир, 1966.
13. Теняков В.А. О механизме каолинито- и гиббситообразования в латеритном процессе в свете изотопно-кислородных данных. — ДАН СССР, т. 248, № 1, 1979, с. 226—229.
14. Ткачева Т.В. Методика месбауэровского количественного фазового анализа железосодержащих компонентов бокситов. — В кн.: Новые данные по геологии бокситов, вып. 4, 1976, с. 53—57.
15. Bardossy Gy., Ionas K., Imre A., Solymar K. Interrelation of Bauxite Texture, Micromorphology, Mineral Individualism and Heteromorphism. — Econom. Geology, vol. 72, № 1, 1977, 573—581.
16. Bernard C., Bocquer G., Javoy M. Determination des rapports isotopiques O/O de la boehmite présentes dans différentes bauxites. — C.R. Acad. Sci. Paris, t. 282, Sér. D. 1976. p. 1089—1092.
17. Brown N., Tremblay R. Some studies of the iron minerals during high temperatures digestion of Jamaican bauxites. — Light Metals, AIME Meeting, 3, 1974.
18. Busing W., Levy H.A. single crystal neutron diffractin study of diaspore, AlO(OH). — Acta Cryst., 11, 1958, p. 798.
19. Contribution à l'étude des substitutions Fe—Al dans des roches lateritiques ainsi que dans des hydroxides et oxydes de synthèse/R. Biais, X. De Gramont, Ch. Janot, J. Charrier — In: 3-ème Congr. Inter. ICSOBA, Nice, 1973, p. 295—306.
20. Davis C. Understanding Jamaican bauxite. — Jam. Journ. vol. 10, № 2—4, 1976, p. 48—51.
21. Davis C. Iron mineral transformation in Jamaican bauxite after Bayer processing in five alumina plants. — Trav. ICSOBA, Zagreb, № 13, 1976, p. 469—480.
22. Etude des substitutions Al — Fe dans des roches lateritiques/Ch. Janot,

H. Giber, X. De Gramont, R. Bials. — Bull. Soc. fr. Min. Cristall., vol. 94, 1971, p. 367—380.

23. Fischer W., Schwertmann U. The formation of hematite from amorphous iron (111) hydroxide. — Cl. Cl. miner. vol. 23, № 1, 1975, p. 33—37.

24. Franz E. Synthetic solid solutions between goethite and diaspor. — Min. Mag., vol. 42, № 321, 1978, p. 159—160.

25. Iónás K., Solymár K. Preparation, X-ray, derivatographic and infrared study of aluminium-substituted goethites. — Acta Chimica, t. 66, fs. 4, 1970, p. 383—394.

26. Iónás K., Solymár K., Orbán M. Phase analysis and characterization of bauxites and red muds by infrared spectrophotometry. — In: ICSOBA, Nice, 1973, 325—330.

27. Janot Ch. L'effet Mössbauer et ses applications. Paris, Masson, 1972.

28. Kastalsky V., Westcott M. Accurate unit cell dimensions of hematite (α - Fe_2O_3). — Aust. Journ. Chem., vol. 21, 1968, p. 1016.

29. King W. The iron minerals in Jamaican bauxites. — In: AIME meeting, Paper nA, New-York, 1971, p. 71—72.

30. Lewis D. Schwertmann U. The influence of aluminum on the formation of iron oxides. IV. The influence of (Al), (OH) and temperature. — Cl. Cl. Miner., vol. 27, № 3, 1979, p. 195—200.

31. Mendelovict E., Yariv Sh., Villalba R. Aluminum-bearing goethite in Venezuelan laterites. — Cl. Cl. Miner., vol. 27, №5, 1969, p. 368—372.

32. Muan A., Gee C. Phase equilibrium studies in the system iron oxide — Al_2O_3 in air and at 1 atm. O_2 pressure. — Journ. Amer. Ceram. Soc., vol. 39, № 6, 1956.

33. Murad E. Mössbauer spectra of goethite: evidence for structural imperfections. — Min. Mag., vol. 43, 1979, p. 353—361.

34. Norrish K., Taylor R. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. — Journ. Soil. Sic., vol. 12, № 2, 1961, p. 294—306.

35. Périnet G., Lafont R. Sur les parametres cristallographiques des hematites alumineuses. — C.R. Acad. Sc. Paris, t. 275, ser. C, 1972, p. 1021—1024.

36. Petit J., Backer L., Herzog E. Traitement alcalin de goethite substituee. — C.R. Acad. Sc., Paris, t. 258, № 20, 1964.

37. Refinement of the hematite structure/ R. Blake, R. Hessevick, T. Zoltai, L. Finger. — Amer. Miner., vol. 51, № 2, 1966, p. 123—129.

38. Richards R., White J. Phase relations of iron-oxide-containing spinels. Pt. 1. Relations in the system Fe—Al—O. — Trans. British. Ceram. Soc., vol. 53, № 4, 1954.

39. Sabiston G. Mineralogical application in characterizing raw materials and intermediate products of the aluminium industry. — Journ. Geol. Soc. Jamaica, Proceed. Bauxite Symposium, № 111, 1975, p. 44—56.

40. Sampson C. The lattice parameters of natural single crystal and synthetically produced goethite (α - FeOOH). — Acta Cryst., B 25, 1969, p. 1683—1685.

41. Schwertmann U., Fitzpatrick R., Le Roux J. Al substitution and differential disorder in soil hematites. — Cl. Cl. Miner., vol. 25, № 6, 1977, p. 373—374.

42. Schwertmann U. The influence of aluminum on iron oxides. 5. Clay minerals as sources of aluminum. — Soil Sci., vol. 128, № 4, 1979, p. 195—200.

43. Shirane C., Cox D., Ruby S. Mössbauer study of isomer shift, quadrupole interaction, and hyperfine field in several oxides containing Fe^{57} . — Phys. Review, vol. 125, № 4, 1962.

44. Smith F., Kidd D. Hematit-goethit relations in neutral and alkaline solutions under pressure. — Amer. Miner. vol. 34, 1949, p. 403—412.

45. Solymár K., Mátyási J., Toth B. Digestion of hungarian goethitic bauxite with additives. — Trav. ICSOBA, Dubrovnik, № 13, 1976, p. 299—312.

46. Some properties of supported small α - Fe_2O_3 particules determined with the Mössbauer effect/ W. Kündig, H. Bommel, G. Constantinides, R. Linquist. — Phys. Review, vol. 142, № 2, 1966, p. 327—333.

47. Strahl E. The mineralogy of Jamaican bauxite and its effect on Bayer process technology. — Geol. Soc. Jamaic. Journ. Spec. issue, Bauxite/Alumine Symp., 1971, p. 62—69.

48. Taylor R., Schwertmann U. The influence of aluminium on iron oxides: Pt. 1. The influence of Al on Fe oxide formation from the Fe (11) system. — Cl. Cl. Miner., vol. 26, № 6, 1978, p. 373—383.
49. The influence of aluminium on iron oxides Pt. 11. Preparation and properties of Al-substituted hematites/ U. Schwertmann, R. Fitzpatrick, R. Taylor, D. Lewis, — Cl. Cl. Miner. vol. 27, № 2, 1979, p. 105—112.
50. Thiel R. Zum system α -FeOOH — α -AlOOH. — Z. anorg. allg. Chem., Bd. 326, № 1, 1963, S. 70—78.
51. Wefers K. Zur Chemischen Technologie des Bauxitaufschlusses. II. Untersuchungen in system $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. — Metall., vol. 22, № 3, 1968.
52. Wolska E. Über die Koexistenz der Aluminium und Eisen (111) — Hydroxide und Oxide. — Monatsh. Chem. vol. 107, 1976, S. 349—357.
53. Zámbo J., Solymár K. Prospects of phase transformations in the Bayer process. — In: 3-émé Congr. Inter. ICSOBA, Nice, 1973, p. 491—502.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение		3
Глава I.	<u>Минералы окиси и гидроокиси железа в бокситах</u>	10
Глава II.	<u>Особенности гетита бокситов</u>	13
	Структура и состав гетита	13
	Изоморфизм $Fe^{3+} - Al^{3+}$ в гетитах (Al-гетиты)	19
	Определение степени изоморфного замещения в Al-гетитах бокситов	27
	Термическое поведение Al-гетита	31
Глава III.	<u>Особенности гематита бокситов</u>	33
	Структура гематита	34
	Магнитные свойства гематита	38
	Изоморфизм $Fe^{3+} - Al^{3+}$ в гематитах (Al-гематиты)	40
	Изоморфизм $Fe^{3+} - Al^{3+}$ в синтезированных Al-гематитах	49
	Определение степени изоморфного замещения Fe-Al в Al-гематитах бокситов	53
Глава IV.	<u>Распространение минералов окиси и гидроокиси железа в бокситах</u>	59
	Содержание и парагенетические ассоциации гетита и Al-гетита в бокситах	59
	Содержание и парагенетические ассоциации гематита и Al-гематита в бокситах	63
Глава V.	<u>О поведении минералов окиси и гидроокиси железа при переработке бокситов по способу Байера</u>	66
	О поведении Al-гетита при выщелачивании бокситов	66
	О поведении Al-гематита при переработке бокситов	74
Глава VI.	<u>О генезисе минералов бокситов</u>	77
ЗаклЮчение		83
Список литературы		86

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ОКИСИ И ГИДРООКИСИ ЖЕЛЕЗА В БОКСИТАХ

Редактор издательства Л.М. Старикова
 Обложка художника П.А. Петрова
 Художественный редактор Е.Л. Юрковская
 Технический редактор Л.Я. Голова
 Корректор О.П. Волкова

Н/К

Подписано в печать 04.11.81. Т-09104. Формат 60x90 1/16 Бумага офсетная № 2. Набор выполнен на наборно-пишущей машине типа ИБМ "Композер"
 Печать офсетная. Усл. печ. л. 5,5. Усл. кр.-отт. 5,87. Уч.-изд. л. 6,38.
 Тираж 700 экз. Заказ 4656 /12489-14. Цена 30 коп. Заказное.

Издательство "Недра", 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
 Москва Ж-33, Волочаевская, 40.

30 коп.

3677

НЕДРА