

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

№
КМФ

102662 22

**НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
БОКСИТОВ**

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ДИСПЕРСНЫХ РУД
(на примере шамозит-бемитовых бокситов
К М А)**

Москва 1972

Гасушова

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

**НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
БОКСИТОВ**

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ДИСПЕРСНЫХ РУД
(на примере шамозит-бемитовых бокситов
К М А)**

26/IV 19

Биб. Эку также не

Москва 1972

Редакторы: доктор геолого-минералогических наук, профессор *Е. В. Рожкова*

кандидат технических наук *О. В. Щербак*

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
I. КРАТКИЙ ОЧЕРК ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ (Е. В. Рожкова).....	6
✓ П. МИНЕРАЛЫ БОКСИТОВ КМА (М. В. Соболева).....	17
Ш. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	63
Подготовка руд для экспериментальных исследований (М. В. Соболева).....	63
Изучение тонкодисперсных минералов с применением метода "темного поля" (М. В. Соболева).....	64
Особенности методики электронномикроскопического исследования (В. Т. Дубинчук, П. Е. Комиссаров).....	67
Термический анализ (К. С. Ершова).....	68
Методика полук количественного рентгенографического анализа (Е. Г. Умнова).....	69
Изучение минералов по ИК-спектрам поглощения (Л. С. Солнцева, Б. П. Солнцев).....	73
Диэлектрическая проницаемость минералов (К. С. Ершова).....	85
Магнитная восприимчивость минералов (Н. В. Добровольская).....	86
Исследование химического состава минералов бокситовых руд на рентгеновском микроанализаторе (В. П. Быков, Л. С. Дубакина).....	87
Физико-химические исследования (О. В. Щербак).....	90
IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (Е. В. Рожкова, К. С. Ершова, О. В. Щербак, М. В. Соболева, Л. С. Солнцева).....	93
1. Результаты экспериментального исследования минералов.....	93
2. Краткие выводы.....	160
3. Заключение.....	170
ЛИТЕРАТУРА.....	173

ВВЕДЕНИЕ

Бокситы, как известно, обычно представляют собой смесь тонкодисперсных минералов. Это затрудняет исследование их вещественного состава и в значительной степени объясняет тот факт, что до настоящего времени свойства бокситовых минералов-диаспора, бёмита, гиббсита (гидрагиллянта) не изучены с достаточной степенью детальности. Дополнительные трудности при изучении бокситов создало то обстоятельство, что к исследованиям привлекался узкий круг методов (оптический, рентгено-структурный, термический), зачастую оказавшихся недостаточно эффективными. В связи с этим перед авторами стояла задача подбора необходимого дополнительного комплекса методов и определения последовательности их применения, обеспечивающих получение новой информации.

Предлагаемая вниманию читателей работа включает результаты изучения весьма сложных объектов - шамозит-бёмитовых бокситов КМА. Впервые на подобных рудах проведены исследования с применением широкого комплекса различных, в том числе новейших физических методов, таких как электронная микроскопия, ИКС, электронное микросондирование, рентгеновская дифрактометрия и другие. Ограниченные возможности ранее применявшихся комплексов методов исследования не позволяли получить необходимые данные для определения состава изучаемых руд и минеральных компонентов, их взаимосвязи, формы вхождения и характера связи различных элементов в них. Вследствие этого, например, не было единого мнения в вопросе о форме нахождения в минералах бокситов кремнезема, практически постоянно входящего в их состав, причем иногда в значительном количестве. Некоторые исследователи (Е.В.Рожкова, А.Н.Лямин, 1948) считали его опа-

ловым, тогда как другие (С.И.Бенеславский, 1958) считали, что кремнезем может быть изоморфно связан с бёмитом.

То же относится и к вопросу о форме нахождения соединений железа, являющихся постоянными компонентами бокситовых минералов. Если некоторые исследователи склонялись к мысли о существовании изоморфной связи между гидроокислами железа и глинозема, то другие допускали образование тонкодисперсных механических смесей.

Применение нового комплекса методов исследования тонкодисперсного материала к изучению минералов бокситов КМА дало возможность установить форму связи минеральных компонентов, количественное их соотношение и химический состав, выявить ряд закономерностей их изменения при растворении в различных средах и другие вопросы, на которые ранее исследователям не удалось получить ответа. Следует отметить, что общие выводы, сделанные на основе экспериментальных данных, - об опережающем выносе кремнезема из бокситовых руд, преимущественном накоплении Al_2O_3 в нерастворившемся осадке и возможном их последующем переотложении в благоприятных условиях и т.п., подтверждаются экспериментальными данными, полученными другими исследователями, в частности Ж.Педро (М.1971), - при исследовании геохимического выветривания ряда кристаллических пород.

Использованная в данной работе комплексная методика, как показали дальнейшие исследования, может быть рекомендована для изучения любых месторождений бокситов. Примером может служить проводимое в настоящее время изучение бокситов ряда месторождений.

Авторы выражают благодарность зав.кристаллохимической лабораторией ВИМСа Г.А.Сидоренко за постоянные консультации при проведении исследований и методических разработок, Т.А.Хрулевой за помощь в определении показателей преломления ряда минералов, а также Б.Н.Одокир и В.И.Беляевой за помощь в подборе образцов и интерес, проявленный к работе.

Е. В. Рожкова

1. КРАТКИЙ ОЧЕРК ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

Месторождения бокситов КМА расположены в пределах Воронежской антеклизы, являющейся палеозойской платформенной структурой. Формирование ее завершилось в конце мезозоя. На северо-западе (в районе Брянска) она отделяется от системы Белорусских поднятий Брянско-Рославльским прогибом; с севера и северо-востока ограничивается Московской синеклизой и Саратовским прогибом, на юго-западе, круто погружаясь, она переходит в западный склон Арчединской впадины, являющейся краевой структурой Прикаспийской депрессии. На юге и юго-западе антеклиза граничит с Днепровско-Донецкой впадиной. Воронежская антеклиза протягивается с северо-запада на юго-восток на 600-700 км. Ее ширина в центральной части достигает 250-300 км.

В строении антеклизы отчетливо различают 2 крупных структурных комплекса: фундамент и осадочный чехол. Первый сложен архейскими и протерозойскими сложнодислоцированными комплексами метаморфических и интрузивных образований и повсюду перекрыт мощными осадочными отложениями за исключением юго-восточной части структуры в долине реки Дон, где гранитоиды архейского возраста выходят на дневную поверхность.

Большинство геологов, исследователей КМА, схему стратиграфии и магматизма фундамента антеклизы представляют в следующем виде:

- А. Нижний структурный ярус - архей
Обоянская серия: гнейсы, амфиболиты, прослои железистых кварцитов, мигматиты.
Интрузивные комплексы:
1. Метабазиты, метаультрабазиты.
2. Интенсивная гранитизация (палингенез) до образования микроклиновых и плагиоклазовых гранитов, их мигматиты.
Перерыв (структурное несогласие).
Б. Верхний структурный ярус
Нижний протерозой
Михайловская серия
1. Нижняя толща: кварцевые порфиры, их туфы, кварциты, мусковитовые сланцы, кератофиры, сланцы с прослоями безрудных и магнетитовых кварцитов. Мощность от 0 до 200-500 м.
2. Верхняя толща: кварцевые порфиры, их туфы, безрудные кварциты, мусковитовые сланцы, кератофиры, сланцы с прослоями безрудных и магнетитовых кварцитов. Мощность от 0 до 1000 м.
Интрузивные комплексы:
1. Габбро-габбро-амфиболиты
2. Ультраметабазиты
Перерыв
Курская серия
1. Нижняя курская свита:
Нижняя подсвита нижней курской свиты. Метапесчаники, филлитовые и двуслюдистые сланцы, иногда в основании слюдяные кварциты, туфогенные песчаники, конгломераты. Мощность от 2 до 1000 м;
б) верхняя подсвита курской свиты, филлитовидные слюдяные и др. сланцы.
2. Средняя курская свита:
Железистые кварциты, переслаивающиеся со сланцами. Мощность от 120 до 500 м.
Перерыв, небольшое угловое несогласие.
3. Верхняя курская свита
Сланцы филлитовые, слюдяные, углистые с прослоями

известняков, доломитов, кластогенные железистые кварциты, конгломераты. Мощность порядка 1000 м.

Перерыв, небольшое несогласие (?).

4. Курбакинская свита. Метаморфизованные кислые эффузивные и эффузивно-осадочные породы. Мощность (предположительно) около 1000 м.

5. Тимская свита. Метаморфизованные средние и основные эффузивные и эффузивно-осадочные породы с прослоями сланцев и метапесчаников. Мощность предположительно сотни метров.

Интрузивные комплексы.

1. Плагииграниты (осколецкого типа их мигматиты)

2. Стойло-Николаевский комплекс: диабазовые порфиры, габбро-диориты, горнblendиты, сиениты, микроклиновые граниты

Верхний протерозой

Интрузивные комплексы:

Плагииграниты (осколецкого типа) и их мигматиты.

Стойло-Николаевский комплекс: диабазовые порфиры, габбро, диориты, горнblendиты, сиениты, микроклиновые граниты.

Троснянский комплекс: габбро, габбро-диабазы, диабазовые порфиры, диориты, гранодиориты, граниты.

Микроклиновые граниты.

Калиевый метасоматоз.

Перерыв, глубокая денудация, образование пенеплена.

П. Осадочный чехол

Кристаллическое основание антеклизы перекрывается палеозойскими и мезокайнозойскими отложениями, мощность которых колеблется от нескольких десятков метров в районах центральной части антеклизы до 500-800 м на ее склонах. Лишь в долине р. Дон возле г. Павловска и дер. Синюка, как уже упоминалось ранее, докембрийские гранитоиды выходят на дневную поверхность.

Девонские отложения

Среди девонских отложений выделяют: средне-девонские, представленные эйфельским и живетским ярусами, и верхне-девонские, представленные франским и фаменским ярусами. Де-

вонские отложения развиты на северо-восточном и юго-восточном склонах антеклизы.

По литологическому составу в среднем девоне выделяют три толщи: нижнюю (ряжский и морсовский горизонты), сложенную песчаниками и гравелитами, конгломератами, алевроаргеллитами, среднюю, объединяющую мосоловский горизонт эйфеля и чернойярский горизонт живетского яруса толщи, преимущественно карбонатную и карбонатно-терригенную, и верхнюю-терригенную, с прослоями известняков (воробьевский и староскольский горизонты).

Нижнекаменноугольные отложения, представленные в основном нижним отделом, распространены на юго-западном склоне антеклизы и в виде эрозионных останцев сохраняются в районе, прилегающем к г. Курску. На большей части площади распространения нижнего карбона его отложения не перекрывают девонских и лишь в юго-восточной части области, к юго-востоку от г. Алексеевка, нижние каменноугольные отложения залегают на верхнедевонских и средне-девонских породах; палеозойские отложения в общем плане залегают согласно наклону антеклизы, но уклон их становится более пологим по мере удаления от центра антеклизы вследствие наращивания мощностей новых горизонтов осадочных отложений к обрамляющим ее впадинам.

Юрские отложения антеклизы на севере и северо-западе и северо-востоке залегают на девонских, а в пределах ее юго-западного склона - на нижнекаменноугольных отложениях. В центральной части антеклизы - они перекрывают кристаллический фундамент. В районе Лиски-Расомь - Бугучар-Калач породы юрского возраста не обнаружены.

Древняя кора выветривания

На территории КМА, как и на межаномальных пространствах Воронежской антеклизы, обнаружены коры выветривания на различных породах кристаллического фундамента, а в юго-восточной части антеклизы - на породах осадочного вулканоген-

ного комплекса среднего и верхнего девона. Преимущественное распространение имеет кора выветривания площадного типа. Наибольшие ее мощности приурочены к положительным формам рельефа. Мощность коры выветривания площадного типа достигает 70 м в Михайловском и Старооскольском и 700 м - в Белгородском районах.

Мощность осадочного покрова изменяется в широких пределах - от 30 до 250 м в Михайловском и в других северных районах; от 60 до 200 м в Старооскольском и от 200 до 700 м - в Белгородском районе. Увеличение мощности объясняется значительным погружением кристаллического фундамента антеклизы.

Для коры выветривания площадного типа, как известно, характерны хорошо выраженные зоны, в достаточной мере плавно сменяющиеся сверху вниз с постепенным переходом в незатронутую выветриванием породу. Она лучше сохраняется на возвышенных водораздельных пространствах и на склонах фундамента, сохранившихся после эрозии. Поверхности кровли коры выветривания, так же, как и ее подошва, представлена неровным рельефом. Линейный тип коры выветривания распространен лишь в контактовых и в тектонически ослабленных зонах.

Линейная кора выветривания отличается большой мощностью, глубокими карманами и апофизами, уходящими в глубину. Она распространена на всех породах фундамента, но наибольшая ее мощность наблюдается на жилистых кварцитах и сланцах, с ними контактирующих. Для линейных кор выветривания в глубоких ее горизонтах отмечается частая смена сильно выветрелых участков породы с неизмененными.

Кора выветривания, часто с размывами и угловыми несогласиями, перекрыта мощным плащом осадочных отложений (девонского, нижнекаменноугольного, юрского, мелового, третичного и четвертичного возраста). Формирование рельефа поверхности древней коры выветривания кристаллического фундамента происходило в течение длительного континентального периода и заканчивалось на различных участках антеклизы в различное

время, следовательно ее формирование осуществлялось в различные отрезки времени и в различных климатических условиях.

В наиболее древний морсовский век (соответствует эйфельскому ярусу) закончилось формирование рельефа поверхности додевонской коры выветривания. Формирование довизейской коры выветривания происходило в течение более длительного континентального периода и закончилось в яснополянский век. Дальнейшее развитие рельефа было связано с переориентировкой общего наклона поверхности в связи с формированием уклона Днепровско-Донецкой впадины. По существующим представлениям рельеф поверхности доюрской коры выветривания сформировался в результате размыва древней додевонской и довизейской коры выветривания совместно с перекрывающими их осадочными породами, а также и наложения более молодого триас-юрского выветривания.

Изогипсы рельефа поверхности на всей территории антеклизы вытянуты в северо-западном направлении, совпадающем с простиранием пород кристаллического фундамента.

На фоне общего равнинного рельефа отмечаются местные подъемы и понижения.

Подъемы обычно образованы железистыми кварцитами и богатыми рудами, окремненными, ультраосновными и основными породами, слабо поддающимися размыву. Выступающие гребни образуют безрудные кварциты и кварцитовидные песчаники, устойчивые не только к размыву, но и к выветриванию. Легко размываемые продукты выветривания сланцев, мигматитов и гнейсов образуют понижения и впадины. Относительные превышения достигают иногда 70-100 м.

Изучение коры выветривания (А.П.Никитина, 1968, В.Н. Клекль, 1965 и др.) производилось по керновому материалу, полученному при разведочном бурении м-ний железных руд в Курско-Оскольском, Белгородском и Новооскольском районах. Дополнительные материалы, особенно для межаномальных и других территорий, были получены при изучении керна картировочного структурного бурения, выполненного по всей территории.

Бокситы КМА обнаружены в 1956 г. Белгородской железорудной экспедицией при опробовании керн скважин, проводившемся под руководством С.И.Чайкина в процессе геологоразведочных работ на железные руды (см. В.Н.Клекль, А.П.Никитина, В.И.Сиротин, 1965). Бокситы приурочены к древней палеозойской коре выветривания докембрийских пород, погребенных под осадочным чехлом мощностью 500–600 м.

Наиболее перспективными с точки зрения бокситоносности и в качестве источников окислов глинозема являются сланцы курской серии, в особенности их филлитовидные, тонкозернистые и слабометаморфизованные разновидности.

В меньшей степени перспективны зеленокаменные породы михайловской серии, тимской свиты, представленные основными интрузивными породами и сиенитами. Малоперспективны ультрабазиты, гнейсы и слабомигматизированные интрузивные породы. Неперспективны различные граниты, кислые эффузивы Курбакинской свиты и другие существенно кварцевые породы. Эти выводы положены в основу при составлении прогнозных карт.

Кроме того, А.П.Никитиной были изучены, с точки зрения бокситоносности, коры выветривания вышеупомянутых серий пород.

Бокситы и бокситовые породы (латериты и аллиты) и продукты их переотложения распространены на сланцевых полосах, подстилающих и перекрывающих железорудные полосы, а также на межрудных сланцах, перемежающихся с железистыми кварцитами. Многократное чередование бокситов, развитых на межрудных сланцах, с богатыми рудами отмечено на севере Белгородской области в Беленихинском районе.

Таким образом, бокситы приурочены к коре выветривания филлитовых сланцев всех трех свит курской метаморфической серии: нижней (K_1), средней (K_2) и верхней (K_3).

Сланцы, являющиеся материнской породой бокситов, отличаются большой дисперсностью минеральных частиц. Размеры зерен кварца, хлорита и серицита не превышают 0,01 мм. Бокситы не развивались на сланцах с крупнозернистыми слагающими их компонентами и высококремнистым составом, на адевро-

литовых сланцах, а также на гнейсах, гранитах, мигматитах, кварцитах и песчаниках.

Изучение минерального состава латеритной коры выветривания филлитовидных сланцев показало, что вынос тонкодисперсного кварца осуществляется уже на стадии каолинитизации пород, в то время как в коре выветривания гранита хотя и уменьшается общее количество кварца, часть его более крупных зерен остается даже в более выветрелых породах (А.П.Никитина, 1968). Остаточные бокситы имеют плащеобразный характер. Они иногда образуют залежи в виде карманов, приуроченных к верхней части профиля латеритной коры выветривания круто падающих филлитовидных сланцев. В плане они повторяют форму пласта сланцев. Карманы появляются в месте развития линейной коры выветривания и уходят на глубину до 30–40 м. Линзы и карманы бокситов быстро выклиниваются как по простиранию, так и по падению сланцевого пласта, а на глубину развития не имеют. В рельефе кристаллического фундамента элювиальные бокситы связаны со склонами возвышенностей, образуемыми сланцами и примыкающими к ним и перемежающимися с ними залежами богатых железных руд. В комплексе с последними бокситовые залежи образуют всхолмленные формы поверхности. От контакта в сторону понижения склона бокситовые залежи выклиниваются, постепенно уменьшаясь по мощности, вследствие чего в поперечном разрезе они в большинстве случаев приобретают клиновидную форму. В понижениях до карбонового рельефа проявлены только нижние зоны коры выветривания, а бокситы отсутствуют. Бокситы слагают вершины сланцевых холмов более высокого порядка, осложняющие рельеф.

По сравнению с железными рудами, бокситы КМА образуют менее выдержанные по простиранию тела, что, как уже упоминалось, связано с их меньшей устойчивостью к размыву, неоднородностью петрографического состава сланцевых полос и спецификой их выветривания. Таким образом, бокситы являются продуктом выветривания сланцев, так же, как богатые железные руды представляют собой продукт выветривания железистых кварцитов. Наиболее благоприятными для образования

элювиальных бокситов были контактовые участки сланцев с железорудными толщами, т.е. участки, на которых развиваются трещинные коры выветривания, а среди них те, которые расположены в местах развития мощных залежей богатых руд. В размещении перестроенных продуктов латеритной коры выветривания также наблюдается известная закономерность. Перестроенные бокситы и бокситовые породы залегают вместе с переслаивающимися с ними железорудными брекчиями среди богатых железных руд на склонах и во впадинах, образованных выступающими гребнями этих руд. Более центральные части межномальных депрессий заполнены отложениями озерно-болотных фаций, представленных тонкодисперсными белыми и сахарными глинами, переслаивающимися с пластами углей и углистых глин. Болотные воды восстановительного характера приносили в кору выветривания большое количество органического вещества, что способствовало интенсивной шамозитизации и сидеритизации ее состава. А.П.Никитиной (1968) было определено также содержание органического углерода в коре выветривания и в бокситах по разрезам нескольких скважин. Таблица, заимствованная из ее работы, приводится ниже.

Таблица I
Содержание органического углерода в коре выветривания и в бокситах (в вес.%)

Порода	Код-во опре- деле- ний	Содержание С орг.	
		среднее	пределы содер- жаний
Интенсивно шамозитизированная, сидеритизированная бокситовая порода	II	0,3I	0,79-0,10
Слабо шамозитизированный или обесцвеченный боксит	II	0,II	0,15-0,04
Бурый боксит-гидрослюдисто-каолинитизированный сланец без шамозита и сидерита	II	0,04	0,08-0,00

Эта таблица наглядно показывает, как изменяется содержание органического вещества в бокситовых породах при просачивании в них болотных вод с низким редокс-потенциалом (до -100 мв).

Эти воды содержат в своем составе CO_2 , SiO_2 и по-видимому, FeO (в FeSiO_3). Таким образом, их взаимодействие с породами коры выветривания носит ясно выраженный глеевый характер. При взаимодействии этих вод с соединениями Fe^{3+} последнее восстанавливается и частично выносится в виде $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. В красноцветных породах это явление особенно наглядно. После того как с обломочных зерен снимается пленка гидроокислов железа, порода приобретает светлосерую или сизоватую окраску (О.И.Зеленова, 1966). В том случае, если болотные или пластовые глеевые воды содержат SO_4^{2-} , восстановление сульфатов до сульфидов не происходит и можно говорить о сульфатно-глеевом процессе.

Восстановление сульфатов до сульфидов произойдет, по-видимому, лишь в присутствии сульфатредуцирующих бактерий. При их проникновении в сформировавшуюся кору выветривания характер глеевого процесса изменяется в сторону сульфатредуцирующего. В этом случае ϵ_h падает до -250 ÷ -350 мв; трехвалентное железо переходит в двухвалентное с образованием сульфидов. Интересно, что в одном из образцов боксита Яковлевского месторождения среди зерен шамозита были обнаружены очень мелкие кубические кристаллики пирита, что является бесспорным свидетельством сульфатредуцирующего процесса. Таким образом, сульфатредукция является более поздним процессом по сравнению с глеевым.

В зависимости от степени проявления наложенных процессов в коре выветривания выделяется два типа латеритных профилей:

1. Нормальный, с хорошо развитой окраской каолинит-бёмитовой зоны, сформировавшийся в окислительной обстановке. Наложённые процессы в нем совсем не проявлены или очень слабо проявлены.

2. Наложённый, образовавшийся в результате переработки

латеритовой коры выветривания в восстановительных лагунно-болотных условиях.

Естественно, что для каждого из упомянутых профилей характерна своя минеральная ассоциация. Нормально-латеритному профилю свойственны в средней его части охристые продукты выветривания гидрослюдисто-гидрохлорито-каолинитового состава с хорошо развитой охристо-каолинит-бёмитовой (гиббситовой) зоной, залегающей в верхней части профиля. В наложенном профиле большая роль принадлежит шамозиту, вторичному каолиниту и, в меньшей степени, сидериту, замещающим минералами нормального профиля. Охристые продукты здесь менее характерны и, как полагает А.П.Никитина (1968), являются реликтами.

С целью получения полной характеристики основных рудообразующих минералов, приводимое ниже описание их свойств дано с учетом разнообразных экспериментальных данных, полученных при выполнении данной работы.

Описание методов исследования и полученных с их применением результатов приведено в последующих главах.

М. В. Соболева

II. МИНЕРАЛЫ БОКСИТОВ КМА

Основными рудообразующими минералами бокситов КМА являются бёмит и гиббсит. Диаспор на этих месторождениях встречается редко и в количестве, не превышающем первых долей процента. Постоянными спутниками минералов водного глинозема являются шамозит, минералы окиси и гидроокиси железа, а также силикаты — каолинит, диккит, сидерит, гидрослюда, очень редко галлуазит и сапонит; аксессуарные минералы из группы титана (лейкоксен, рутил, анатаз, сфен), турмалин, апатит, циркон.

Бёмит наиболее широко распространен на месторождениях и рудных участках КМА (на Яковлевском, Шебекинском, Гостищевском и др.). Гиббсит лишь на некоторых месторождениях (Беленихинское, отчасти Лучки) является рудообразующим минералом. Бёмит из района КМА впервые (в 1957 г.) был описан А.П.Никитиной при рассмотрении вещественного состава древней коры выветривания кристаллических пород. Позднее ряд исследователей, занимавшихся изучением геологии бокситовых месторождений КМА или проводивших поиски, разведку и технологические исследования руд (А.П.Никитина, 1957, 1968, С.И.Бенеславский, 1962, 1965, Б.Н.Одокий, 1964, В.Ч.Сиротин, 1966; Куренкина И.В., 1961), с той или иной степенью достоверности изучили и описали свойства минералов водного глинозема и прежде всего бёмита.

Б Е М И Т. Впервые обнаружил бёмит в 1925 г. Бём (Bohm) при рентгенографическом изучении методом Дебая руд месторождения Бо (Bois, Франция) и предложил называть его бокситом. Структура минерала аналогична структуре лепидокрокита. Искусственный минерал был получен Фрише. Структура его изучена Рейхертом и Йостом (Reichert, Jost, 1946), Миллиганом и Мак-Ати (Milligan, McAttee, 1956).

Лаппаран (Lapparent, 1934), изучая бокситы Франции (месторождение Арже), обнаружил в них мелкие веретенообразные кристаллики, представляющие комбинацию призмы (110) и базиса (001) и получил для них дебаеграмму. Последняя оказалась идентичной дебаеграмме "бокситов" Бёма. Лаппаран предложил этот минерал в честь первооткрывателя называть бёмитом.

Бёмит обладает типичной слоистой решеткой. Структура его состоит из двойных слоев алюмоокислородных октаэдров $Al_2(O,OH)_6$. Эти слои образуют цепи из октаэдров, период повторяемости которых определяет параметр a элементарной ячейки. В направлении оси x октаэдры соединены ребрами, а цепи соединены в направлении оси z вершинами октаэдров (рис. 1). Атомы кислорода в структуре бёмита двух типов: одни располагаются в середине слоев, разделяемых четвертью октаэдрами, другие (наружные) разделены лишь двумя октаэдрами. Каждый наружный атом кислорода связан водородной связью с двумя аналогичными атомами кислорода в соседнем слое. Расстояние $(OH-OH)$ 2,47 Å по Рейхерту и Осту и 2,69 Å по Миллигану и Мак-Ати. Двойные слои упакованы таким образом, что на элементарную ячейку приходится два слоя (Поваренных, 1966; Брэгг, Кларингбулл, 1967, Дир и др. 1966).

Бёмит в бокситовых месторождениях присутствует обычно в скрытокристаллической или слабонаструктурированной форме.

В бокситах КМА бёмит представлен как тонкодисперсной скрытокристаллической, так и хорошо окристаллизованной формами (рис. 2). Причем последняя, в противоположность бёмитам других месторождений бокситов, имеет довольно широкое распространение. Кристаллический бёмит встречается как в виде отдельных монокристаллов, так и в виде их агрегатов. Среди них довольно широко распространены пластинчатые ромбовидные формы. В кристаллах бёмита наблюдаются две спайности: совершенная по (010) и перпендикулярная ей по (100) — рис. 3, причем, при раскалывании по спайности (010) получаются тонкие ромбовидные пластинки (см. рис. 12), а по спайности (100) — призмы (рис. 4). Следует отметить, что разрушение кристалла по спайности можно наблюдать в процессе приготовления иммерсионных препаратов: при растирании между стеклами ромбовидные

кристаллы распадаются на призмы (рис. 4б). Весьма характерны для бёмита таблитчатые пластины, особенно хорошо видимые на снимках, полученных на сканирующем электронном микроскопе JSM-2 (рис. 5). Довольно часто встречаются веретенообразные кристаллы (рис. 6). Спайность в кристаллах бёмита иногда резко подчеркивается приуроченностью посторонних минеральных фаз к спайным плоскостям. Нередко можно наблюдать двойники бёмита (рис. 7). Размеры хорошо окристаллизованных бёмитов колеблются в широком диапазоне — от 0,001–0,005 мм до 0,02–0,05 мм и иногда достигают 1 мм. Такие крупные кристаллы бёмита были отмечены лишь в отдельных случаях — в юрских осадках р. Малки на Сев. Кавказе (Н. В. Рентгартен, 1949) и единичные кристаллы в бокситах Тимана (В. П. Демина, А. П. Никитина, 1968), поэтому они являются также своеобразной особенностью бокситовых месторождений КМА.

Попытки провести кристаллографические измерения бёмита на гониометре даже на наиболее крупных кристаллах не привели к положительным результатам. Поверхность кристаллов бёмита, особенно из элювиальных бокситов, как правило, очень неровная и не дает достаточно ярких отражений. Зерна бёмита, как это видно почти на всех фото-иллюстрациях, изобилуют включениями шамозита, гидрогематита, микролитов бёмита, кристалликов рутила, лейкоксена, реже сфена и других механических минеральных примесей.

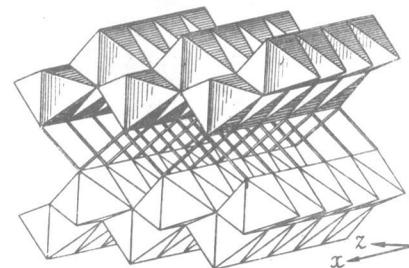
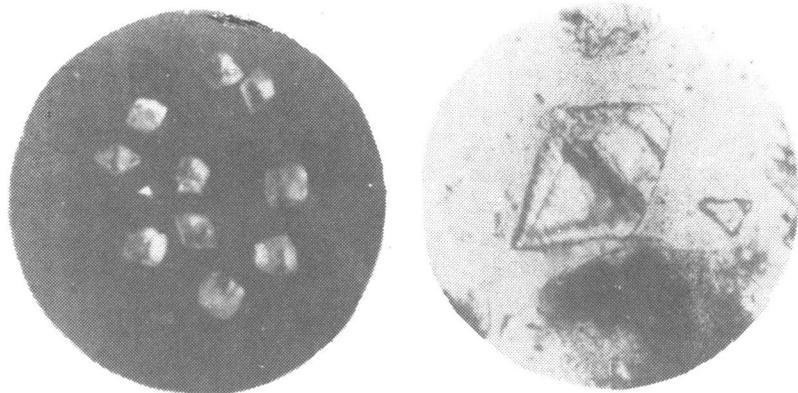
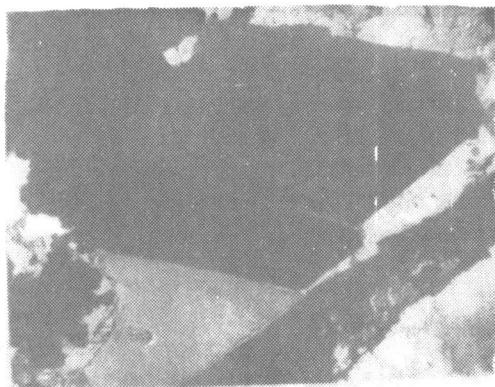


Рис. 1. Структура бёмита. Атомы кислорода, связанные водородными связями, соединены двойными линиями (Ewing, 1935).



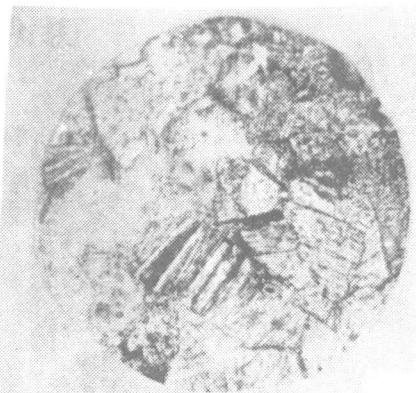
а

б

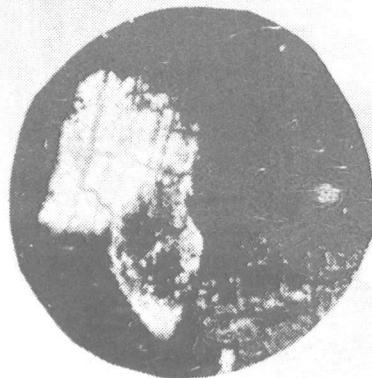


в

Рис. 2. Кристаллы бёмита ромбовидной формы:
а - увел. 72, с анализатором; б - увел. 320, без анализатора; в - электронномикроскопический снимок, угольная реплика, увел. 10000.



а



б

Рис. 3. Зерна бёмита с хорошо выраженной спайностью.
а - увел. 320 без анализатора; б - увел. 320, с анализатором.

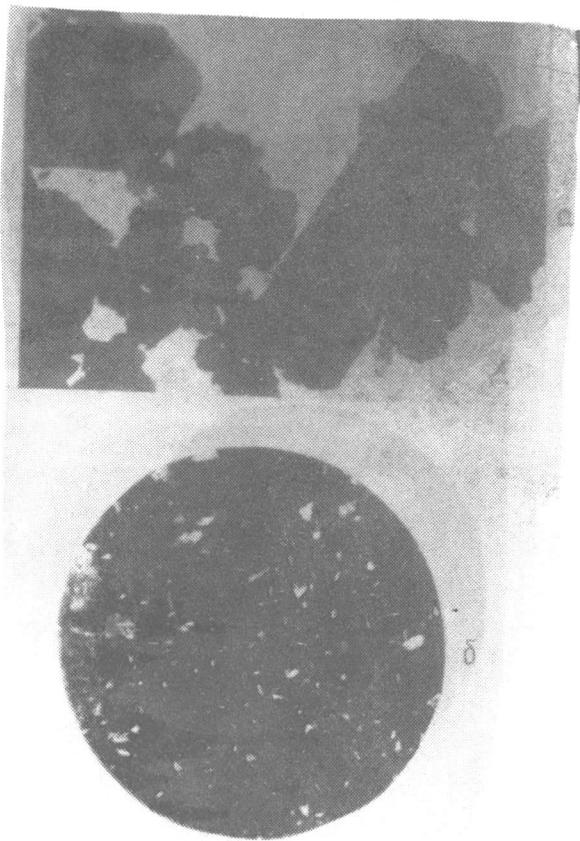


Рис. 4. а) призматические зерна бёмита; электронномикроскопический снимок, увел. 20000.
б) игольчатые кристаллы бёмита, увел. 160, с анализатором.



а



Рис. 5. Морфология кристаллов бёмита. Снимок получен на сканирующем электронном микроскопе. Увел. 10000.



Рис. 6. Веретенообразные кристаллы бёмита.
Увел. 72 с анализатором

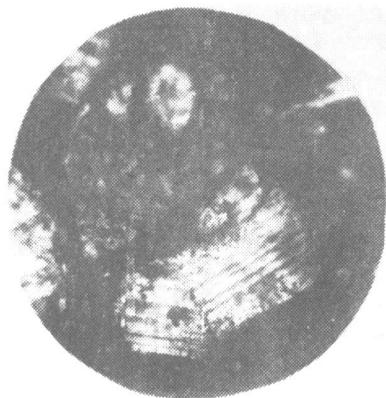


Рис. 7. Двойники бёмита, ув. 72 с анализатором

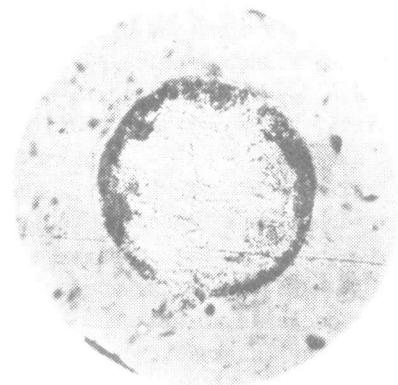
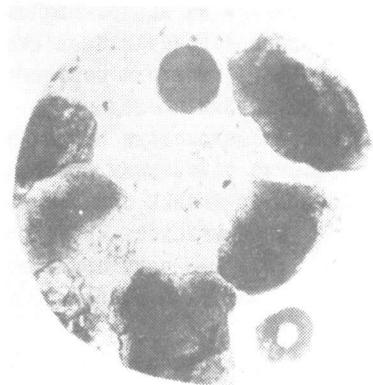


Рис. 8. Тонкодисперсный бёмит
а) увел. 60, без анализатора
б) увел. 320.

дельных случаях - 0,027. Бёмит с таким высоким двупреломлением в мировой литературе пока неизвестен. Иными оптическими свойствами обладает бёмит скрытокристаллический, тонкодисперсный, слабо или почти не действующий на поляризованный свет. Его показатели преломления у слабораскристаллизованного $n_p - 1,630-1,640$, $n_m - 1,646$; у тонкодисперсного со слабой анизотропией или при отсутствии последней $n_{cp} - 1,630-1,637$. Отдельные исследователи приводят для этой разновидности и более высокие показатели преломления - до 1,660. Такой широкий диапазон колебаний показателей преломления этого бёмита, как уже отмечалось, обусловлен неоднородным составом (см. рис: 13). Это подтверждается результатами изучения химического состава с помощью рентгеновского микроанализатора.

Рентгенографическое изучение бокситов проводилось на дифрактометре ДРОН-1. В табл. 3 дается рентгеновская характеристика искусственного и природного бёмитов из некоторых месторождений Союза. Наряду с исходными природными образцами бёмитов и бёмитового вещества изучались также пробы тех же образцов после кислотной и щелочной их обработки, после нагревания до различной температуры. Характеристика продуктов изменения бёмита и бёмитового вещества приводится ниже. Здесь уместно отметить, что продуктами прокаливания метастабильных модификациях. Высокотемпературное прокаливание любых окисных и гидратных форм глинозема ведет к образованию корунда ($\alpha-Al_2O_3$). Метастабильные фазы, образующиеся при потере H_2O и OH , являются чисто окисными и различаются по характеру расселения ионов Al^{3+} в упаковке ионов O^{2-} . Первой безводной фазой (получаемой при $t \sim 500^\circ$) является $\gamma-Al_2O_3$ со структурой шпинели-фаза, как правило, высокодисперсная. Стабильный шпинелевый характер этой фазы обеспечивает, вероятно, вхождение в нее ионов Fe^{2+} и Mg^{2+} (табл. 4).

Таблица 3

Рентгенографические данные бёмита из различных месторождений

Место-рождение	Синтетический		Тихвинское		К.М.А.		К.М.А.		К.М.А.		К.М.А.		К.М.А.		К.М.А.		К.М.А.			
	Д	И	Д	И	Д	И	Д	И	Д	И	Д	И	Д	И	Д	И	Д	И		
Автор	Михеев 1957	Руксои, 1965	Левандо, 1957	Бенеславский, 1964	И	А	В	Т	О	Р	Н	И	Д <td>И</td> <td>Д <td>И</td> <td>Д <td>И</td> </td></td>	И	Д <td>И</td> <td>Д <td>И</td> </td>	И	Д <td>И</td>	И		
hкe	6	6,2	6,10	5	6,1	5	6,1	5	6,1	5	6,1	5	6,1	5	6,1	5	6,1	5	6,1	5
0,20	8	3,16	3,16	2	3,17	3	3,17	3	3,17	3	3,17	3	3,17	3	3,17	3	3,17	3	3,17	3
021	10	2,344	2,347	10	2,345	4	2,345	4	2,345	4	2,345	4	2,345	4	2,345	4	2,345	4	2,345	4
041 (130)	3	1,975	1,983	3	1,978	1	1,98	-	1,98	-	1,98	-	1,98	-	1,98	-	1,98	-	1,98	-
131	-	-	1,862	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
150	10	1,849	1,856	9	1,852	7	1,86	4	1,859	30	1,850	35	1,850	35	1,850	35	1,850	35	1,850	35
002	3	1,766	1,771	2	1,769	2	1,77	2	1,75	5	1,769	10	1,768	10	1,768	10	1,768	10	1,768	10
151	7	1,646	1,662	6	1,650	3	1,662	2	1,640	25	1,662	25	1,662	25	1,662	25	1,662	25	1,662	25
080	6	1,521	1,528	5	1,523	2	1,522	1	1,527	90	1,528	60	1,528	60	1,528	60	1,528	60	1,528	60
132	8	1,452	1,454	7	1,454	5	1,45	2	1,450	15	1,454	20	1,454	20	1,454	20	1,454	20	1,454	20
200	4	1,430	1,435	4	1,432	3	1,435	2	1,435	15	1,434	20	1,435	20	1,435	20	1,435	20	1,435	20
220	-	-	1,396	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
171	5	1,379	1,384	5	1,381	2	1,382	2	1,380	15	1,384	15	1,384	15	1,384	15	1,384	15	1,384	15
152	10	1,306	1,312	9	1,310	5	1,312	3	1,310	20	1,312	20	1,312	20	1,312	20	1,312	20	1,312	20
			1,223																	
			1,209																	
			1,195																	
			1,135																	
			1,116																	

3 1) хорошо растворимый в щелочно-алюминатном растворе, (2) - трудно растворимый в тех же условиях.

Таблица 4

Рентгеновская дифракционная характеристика

 γ и δ глинозем по Х.П.Руксби

γ - ГЛИНОЗЕМ			δ - ГЛИНОЗЕМ		
hke	τ	d(Å)	hke	τ	d(Å)
III	10	4,55	I00	8	7,97
220	15	2,782	I0I	10	6,58
3II	35	2,387	002	I	5,85
222	20	2,288	III	20	5,07
400	100	1,977	I02	3	4,71
5II	10	1,521	II2	20	4,05
440	90	1,398	20I	2	3,75
444	5	1,142	2I0	7	3,56
73I	3	1,029	2II	10	3,40
800	5	0,989	202	15	3,28
840	5	0,884	II3	10	3,21
944	15	0,807	2I2	10	3,03
			203	30	2,787
			I04,22I	30	2,737
			II4	70	2,593
			3II	70	2,457
			3I2	40	2,311
			223	30	2,277
			II5	25	2,156
			400	70	1,989
			006	65	1,950
			4I2	2	1,833
			225	7	1,796
			42I	3	1,759
			4I3	I	1,730
			422	4	1,701
			423	10	1,616
			226,II7	15	1,602
			306	I	1,572

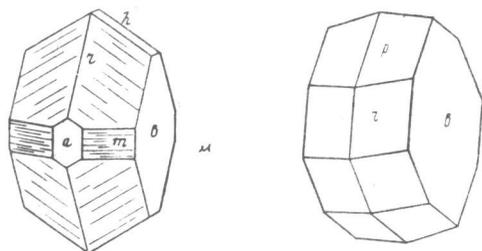
По мнению Г.А. Сидоренко, существуют возможности закономерных срastаний шамозита и бёмита, а также проявления, в какой то мере, эпитахсии. Последняя осуществляется в том случае, когда в структурах двух, не обязательно близких по строению в целом минералов (например, срastание кварца и рутила), имеются близкие по геометрии сетки. Такими сетками могут быть: плоскость спайности в бёмите (010), построенная ионами кислорода и гидроксила, и плоскость (001) шамозита, построенная ионами гидроксила. Сравнение названных сеток (рис. 10) показывает, что если 1/3 часть OH в сетке шамозита заменить на O, а 1/4 часть OH удалить, то потребуется незначительное смещение оставшихся анионов для приближения ее к O-OH сетке бёмита. Это открывает возможности для закономерного срastания бёмита с шамозитом. В то же время, "переходный" слой может привести к изменению свойств минерала (и соответственно к появлению дополнительных полос в ИК-спектрах поглощения), оставшихся при этом рентгенографически неразличимыми в силу того, что "толщина" слоя мала и еще не может дать дифракцию рентгеновских лучей.

С целью изучения возможного катионного изоморфизма в бёмитах, было проведено детальное исследование их. По данным рентгенографического анализа, исследуемые бёмиты характеризуются достаточно четко выраженным постоянством размера элементарной ячейки, что свидетельствует об отсутствии изоморфных замещений. Таких изменений параметров, которые должны быть следствием замещения, не наблюдается. Параметры элементарной ячейки бёмита:

$$a_0 = 2,87 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b_0 = 12,20 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c_0 = 3,72 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Измерения магнитной восприимчивости (табл. 5) в данном случае не удалось использовать для уточнения представлений о форме вхождения элементов в бёмиты КМА.

Бёмиты являются диамагнетиками. Однако они, как правило, в природе находятся в теснейшей нарагенетической ассоциации с другими минералами, а также содержат микровключения различных минералов (шамозита, гематита и др.). У бёмитов чистых, практически лишенных примесей, магнитная восприимчивость $\approx 1,21 \cdot 10^{-6}$ (обр. 49), но заметно повышается в



Обычный тип кристалла бёмита.

Редкое развитие кристалла бёмита.

Рис. 9. Формы кристаллов бёмита (по Бонштедт-Куплетской)

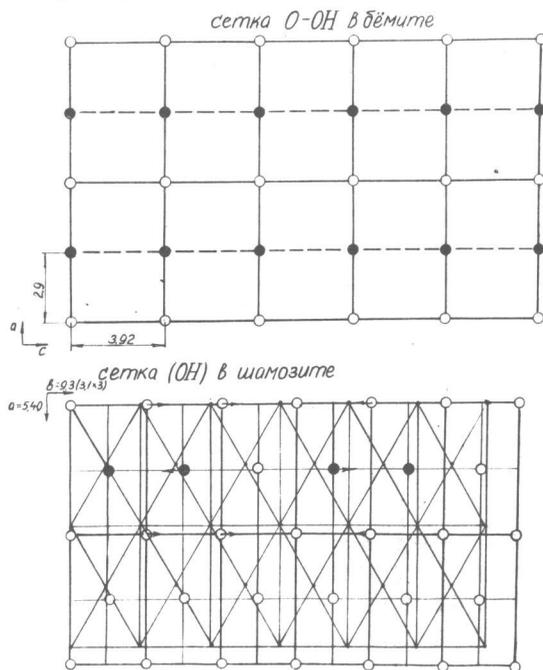


Рис. 10. Плоские сетки OOH бёмита (1) и шамозита (2) по плоскостям O-OH

- --OH
- --O
- -- каолининовая сетка.

случае загрязнения образца шамозитом, у которого магнитная восприимчивость $\sim 50-60 \cdot 10^{-6}$. Так, для обр. 34, в котором шамозита $\sim 5\%$, магнитная восприимчивость $-14,0 \cdot 10^{-6}$ и повышается до $19,6-22,9 \cdot 10^{-6}$ (обр. 402, 403), при содержании примесей до 20%. Магнитная восприимчивость достигает $29,2 \cdot 10^{-6}$ (обр. 27) при отношении бёмита к шамозиту 3:2 и достигает $37 \cdot 10^{-6}$ (обр. 108), когда количество последнего составляет 60-65%.

Таблица 5

Магнитная восприимчивость бёмитов при $+20^\circ\text{C}$ и различной напряженности магнитного поля (H)

№ обр.	$\chi \cdot 10^6$ при различных H				$\chi \cdot 10^6$ экспериментальн.
	5500	8800	13000	148000	
49	2,10	1,02	0,83	0,90	1,21
34	14,0	14,2	14,2	13,9	14,0
403	19,7	19,5	19,6	19,5	19,6
402	22,8	23,0	22,8	23,0	22,9
27	50,5	42,8	37,8	37,2	29,2
108	37,5	36,9	37,6	37,4	37,3

Анализ ИК-спектров поглощения позволяет считать, что для бёмита характеристическими полосами поглощения являются полосы в области 3285-3300, 3285-3190, 1180-1160, 1070, 740 cm^{-1} (валентные и деформационные колебания OH).

Полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям Al-OH; Al-O и HO-Al-OH; O-Al-O - 610-650, 470-510, 370-364 и 326 cm^{-1} .

При этом наиболее значительно могут изменяться положения полос поглощения в области валентных колебаний OH ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$) и Al (OOH)₆ (470-650 cm^{-1}). При определении положения полос поглощения Al (O,OH)₆ возможна ошибка вследствие наложения полос поглощения механических минеральных примесей и не идентифицированных, в основном тонкодисперсных фаз, которые на данном этапе изучения не обнаруживаются рентгенодифрактометрическим методом.

Бёмиты различной степени окристаллизованности обладают различной характеристикой с точки зрения индивидуальной из-

менчивости свойств. Состав и свойства хорошо окристаллизованного бёмита из генетически различных месторождений освещены в литературе рядом исследователей с той или иной степенью детальности, в то время как изучению тонкодисперсных, скрытокристаллических разновидностей его, составляющих основную массу бокситов, уделено мало внимания. Это обусловлено в основном невозможностью сконцентрировать фракцию в количестве, достаточном для проведения различных анализов. Нами экспериментально установлены наиболее высокие концентрации тонкодисперсных бёмитов в классах с размерностью зерен 0,005-0,01 мм. При разделении в тяжелых жидкостях тонкодисперсный бёмит концентрируется преимущественно во фракции уд.веса 2,8-2,95, хотя в тесной ассоциации с крупнокристаллическим он является постоянным компонентом и в более тяжелых фракциях.

Таблица 6
Химический состав бёмитов из различных месторождений

Окислы	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	2,11	9,99	6,25	5,67	5,33	2,95
TiO ₂	-	3,94	3,38	2,72	2,95	0,04
Al ₂ O ₃	81,60	68,93	73,26	74,53	74,99	80,60
Fe ₂ O ₃	0,58	2,05	1,60	1,71	1,44	0,72
CaO	0,26	-	-	-	-	0,24
H ₂ O ⁻	-	0,52	0,50	0,40	0,30	-
H ₂ O ⁺	15,31	-	-	-	-	15,67
п.п.п.	-	15,33	14,89	15,00	15,06	-
Сумма	99,91 ^{x/}	100,76	99,88	100,03	100,07	100,14 ^{xx/}

x/ включая Ga₂O₃ - 0,05%

xx/ включая MgO - 0,02%

1. Бёмит из нефелинового пегматита, Вишневые горы, Урал (Бонштедт-Куплетская, Влодавец, 1945).

2.-5. Бёмиты из бокситов Ю.Урала (Рожкова, 1948).

6. Бёмит в каолиновом минерале, префектура Хиото, Япония (Дир и др., 1966)

Известные из опубликованной литературы химические анализы окристаллизованных бёмитов различных месторождений показаны в табл. 6. Анализы разновидностей бёмита КМА приведены в табл. 7 (преимущественно крупнокристаллические) и табл. 8 (тонкодисперсные скрытокристаллические).

Химический состав бёмита КМА

Таблица 7

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	H ₂ O [±]	п.п.п.	Сумма
1.	0,67	0,79	79,78	1,81	-	1,08	1,81	14,68	-	100,62
2.	4,99	2,37	76,47	0,90	-	0,26	0,18	-	14,68	99,85
3.	3,83	0,32	78,00	1,63	-	-	-	-	15,25	99,03
4.	11,42	0,66	65,56	1,61	5,63	0,75	сл.	-	14,13	99,76
5.	7,19	1,00	75,18	2,68	0,20	0,17	0,26	-	14,42	101,19
6.	4,99	2,37	78,47	0,90	-	0,26	0,18	-	14,70	99,87
7.	8,31	1,59	70,72	3,17	0,21	сл.	сл.	-	14,22	98,22
8.	5,80	1,54	75,03	3,20	0,30	сл.	0,40	-	14,62	100,89
9.	9,48	0,75	63,20	2,21	11,02	0,40	0,26	-	12,98	100,30
10.	8,28	0,88	63,00	3,04	10,80	0,65	0,26	-	12,66	100,57
11.	9,74	0,80	70,80	3,53	0,22	сл.	0,26	-	14,71	99,06
12.	12,99	4,73	64,55	3,92	0,21	0,37	0,26	-	13,44	100,47
13.	3,31	0,39	72,00	7,15	-	0,20	-	-	14,64	97,69
14.	7,02	1,93	74,08	1,07	-	0,17	-	-	15,36	99,63
15.	2,04	0,97	79,19	2,16	-	н/обн	-	-	15,57	99,93
16.	7,00	0,18	74,31	1,08	-	н/обн	-	-	15,17	99,94
17.	11,32	1,22	70,28	0,98	0,19	0,1	0,1	15,75	-	100,01
18.	7,90	1,45	73,05	3,17	0,54	-	-	-	13,00	99,11
19.	3,80	0,80	64,60	11,60	6,20	0,16	0,70	-	12,81	100,67
20.	14,35	0,62	63,86	6,97	-	-	-	-	13,09	98,89

Состав образца 1 - по Никитиной А.П., 1968

"- " 2 и 3 - по Бенеславскому С.И., 1965

"- " 4-12 - по Одокию Б.Н., 1966, в т.ч. № 4-8-бёмиты из элювиальных, 9-12 - из осадочных бокситов.

Состав образцов 13-20 - по данным авторов (аналитики Твердохлебова К.А., Дорофеева К.А., Студнева Л.П.)

В образце 14 присутствует фаза SiO₂ · H₂O (5-7%) по данным ИКС.

В образце 16 щелочей - 2,21%, в образце 17 - 0,07%.

При просмотре приведенных анализов обращает на себя внимание постоянное присутствие в бёмитах примесей различных окислов. Суммарное содержание их в бёмитах колеблется в довольно широких пределах - от 3,0 до 12%, в отдельных случаях до 18%. Если присутствие отдельных окислов является спорадическим, то кремнезем, железо и титан являются постоянными компонентами бёмитов всех месторождений. Содержание окислов колеблется в пределах: SiO_2 от 2,0 до 13,0%, Fe (суммарное) - от 0,6 до 4,0%, в отдельных случаях до 13%, и TiO_2 0,4-3,0%, изредка до 4,6%.

Химическими анализами бёмитов ранее не было установлено соответствия их состава теоретической формуле. Применение рентгеновского микроанализатора типа JXA-3A (Япония) с электронным зондом, впервые позволило получить нам химический состав бёмита, соответствующий теоретическому. Были исследованы как воднопрозрачные зерна (кристаллы) бёмита, так и зерна бёмита, содержащие микровключения, а также "тонкодисперсный бёмит", впоследствии условно названный "бёмитовым веществом".

Результаты анализа показали, что в воднопрозрачных кристаллах бёмита содержание глинозема составляет 84,6-85,00%, остальное приходится на воду. Другие элементы - магний, марганец, кальций, калий, сера, редкие земли - не обнаружены. Следует отметить, что чувствительность определения данных элементов - десятые доли процента. По рис. II и I2 можно судить о постоянстве состава кристалла. Тем не менее, в нем наблюдаются обособленные, но расположенные в одних и тех же участках, мелкие включения кремния и Fe, по-видимому, относящиеся к шамозиту.

Распределение титана неравномерное и связано с включениями микрокристаллов рутила, рефе сфена.

При сравнении результатов химических анализов проб, в основном состоящих из хорошо окристаллизованного бёмита, с анализами тонкодисперсных его разновидностей, обращает внимание значительное увеличение содержания в последних кремнезема, железа, особенно в закисной форме, и окиси магния.

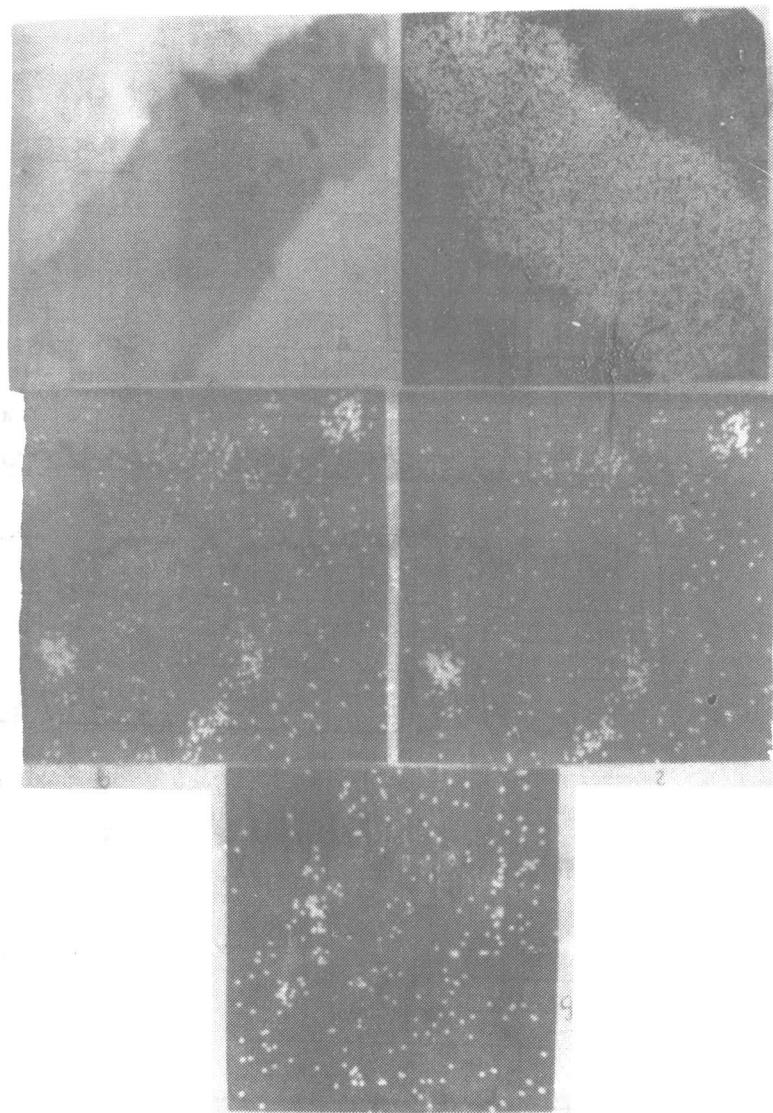


Рис. II. Растровое изображение воднопрозрачного зерна бёмита из обр.402 (увел. I200).

а) - в поглощенных электронах.
 в рентгеновском излучении: б - алюминия, в - железа, г - кремния,
 д) титана.

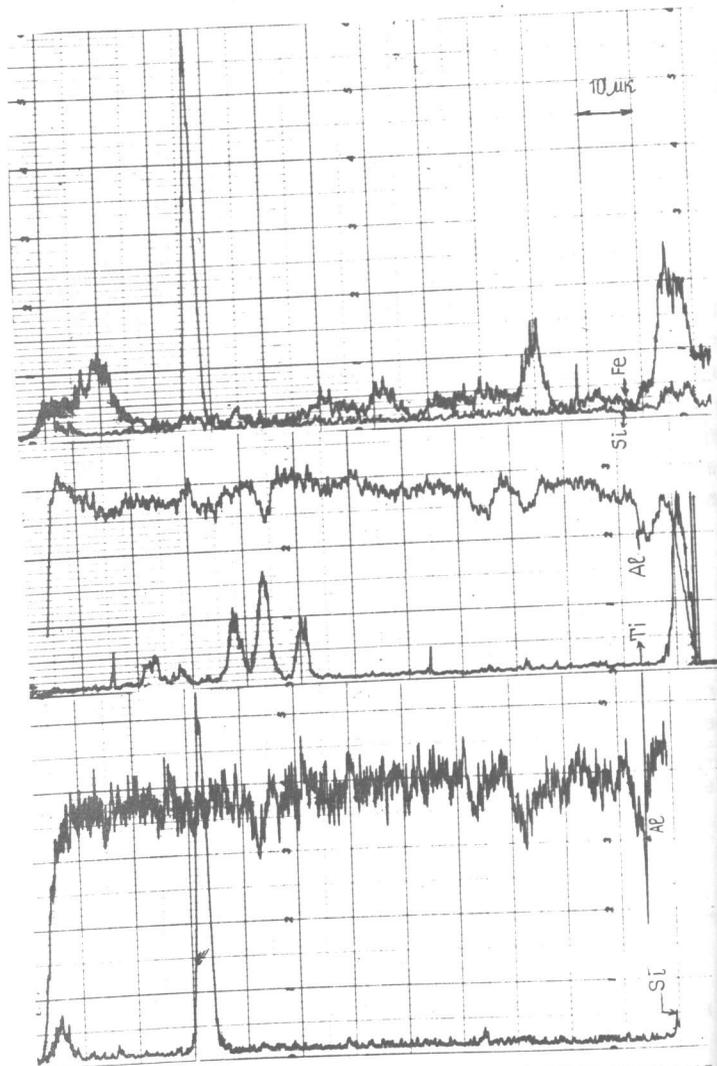


Рис. 12. Корреляционные кривые распределения алюминия, кремния, железа, титана в воднопрозрачном боксита. из обр.402

Таблица 8

Химический состав тонкодисперсного боксита и каолинита

№ образ-ца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	H ₂ O ⁺	п.п.п.	Сумма
I 27	15,52	1,57	46,54	7,30	13,97	1,39	н/обн.	0,14	0,54	1,04	11,95	0,69	100,55
2 27φр < 3, I	9,17	0,71	61,40	1,62	9,88	0,73	н/обн.	0,08	0,59	0,27	13,73	1,37	99,70 ^x
3 27φр > 3, 0 < 3, I	12,9	1,68	50,24	2,07	17,36	1,90	н/обн.	-	0,11	0,20	13,29	-	99,75
4 108 исх	14,78	1,85	47,91	5,51	14,30	0,97	-	0,12	0,04	0,92	11,79	1,56	99,75
5 108φр > 3, 0 < 3, I	15,45	1,50	48,86	2,52	17,28	~1,00	1,10	-	-	-	-	11,5	99,34 ^{xx}
6 38 исх	9,10	1,80	58,03	2,05	15,06	1,40	н/обн.	0,11	-	-	-	13,02	100,57
7 38φр > 3, 0 < 3, I	8,75	1,35	60,99	1,19	12,57	1,13	н/обн.	-	0,36	-	-	13,88	99,72
8 38φр > 3, I	11,53	2,83	49,75	2,13	19,82	1,05	н/обн.	-	-	-	-	13,14	100,26
9 49 исх	12,60	1,12	55,62	-	18,13	0,20	н/обн.	0,15	-	-	-	11,07	98,99
10 49φр > 3, I	11,63	1,90	57,18	0,33	17,09	0,10	0,07	-	-	-	-	12,67	100,97
11 49φр < 4 МК	19,87	1,97	38,63	0,41	30,32	0,62	-	-	-	-	-	8,50	100,32
12 49φр < 4МК (v.a. > 3, I)	19,06	2,04	42,66	-	27,72	0,10	-	-	-	-	-	8,5	100,08
13 504	44,91	1,32	37,04	1,80	0,70	-	-	0,35	-	-	14,30	-	100,42

x) в т.ч. P₂O₅ - 0,15%; xx) в т.ч. P₂O₅ - 0,13%.

Пределы колебаний основных окислов в хорошо окристаллизованном (а) и тонкодисперсном (б) бёмитах:

Окислы	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	Mg
а	63,0-79,0	0,6-11,4	0,9-2,7	0,2- 5,0	сл. - 0,7
б	48,0-64,0	9,0-15,0	2,0-5,5	14,0-17,0	0,9 - 1,4

При оптических исследованиях и изучении образцов с помощью электронного микроанализатора УХА-5 нам удалось получить наглядную картину (рис. 13, 14а, б) распределения минеральных компонентов и основных химических элементов в тонкодисперсном веществе. На рис. 15 а) дается топография исследуемого участка шлифа, (б) - форма минеральных выделений, (в) - черным, распределение кремния, который очень хорошо коррелируется с железом (г). При внимательном рассмотрении рис. 15(д) видно, что магний в образце распределяется в тех же участках, что и два предыдущих элемента, что свидетельствует о присутствии в них шамозита. На рис. 15(е) показано распределение титана - это отдельные мономинеральные включения, по-видимому, рутила. Разрешающая способность электронного микроанализатора не позволила провести количественный анализ тонкодисперсной смеси. Соотношения алюминия, кремния и железа, приведенные на корреляционной кривой (рис. 16), показывают, что их содержание изменяется в широких пределах. Таким обра-

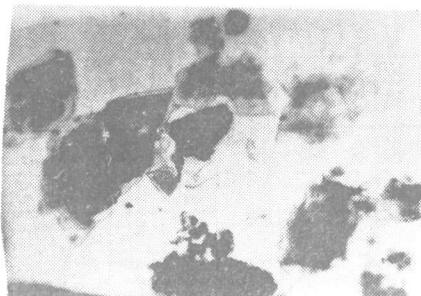


Рис. 13. Зерна бёмита, содержащие включения посторонних минеральных фаз. Электронномикроскопический снимок, увел. 5400. Угольная реплика.

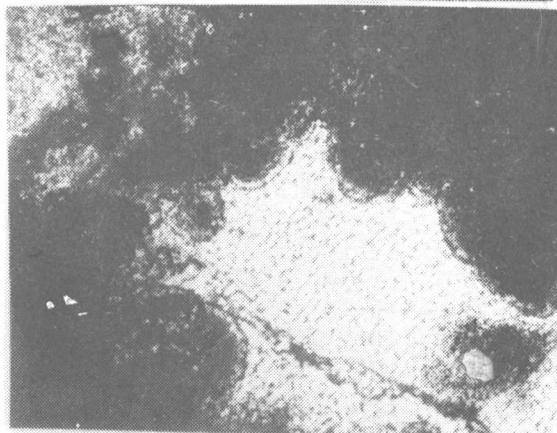
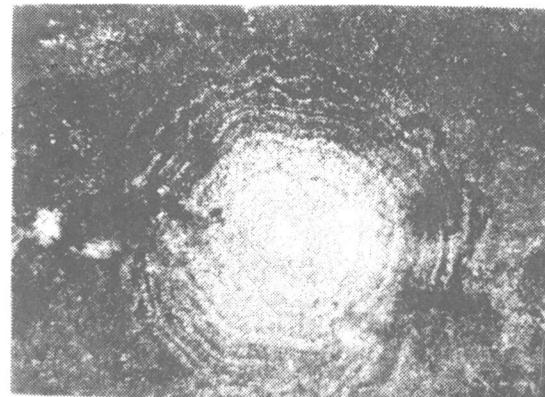


Рис. 14. Смесь бёмита с шамозитом
а) ув.160, с анализатором
б) ув.200, с анализатором

зом, химический состав тонкодисперсного бёмитового вещества является весьма непостоянным, что может свидетельствовать о неустойчивости физико-химических условий, в которых происходило его образование.

Специфической особенностью бёмитов из месторождений КМА является присутствие в них железа в двух формах - окисной и закисной. При этом, в кристаллической равновесности, за некоторым исключением (см. анализы 15-18), преобладает окисная форма.

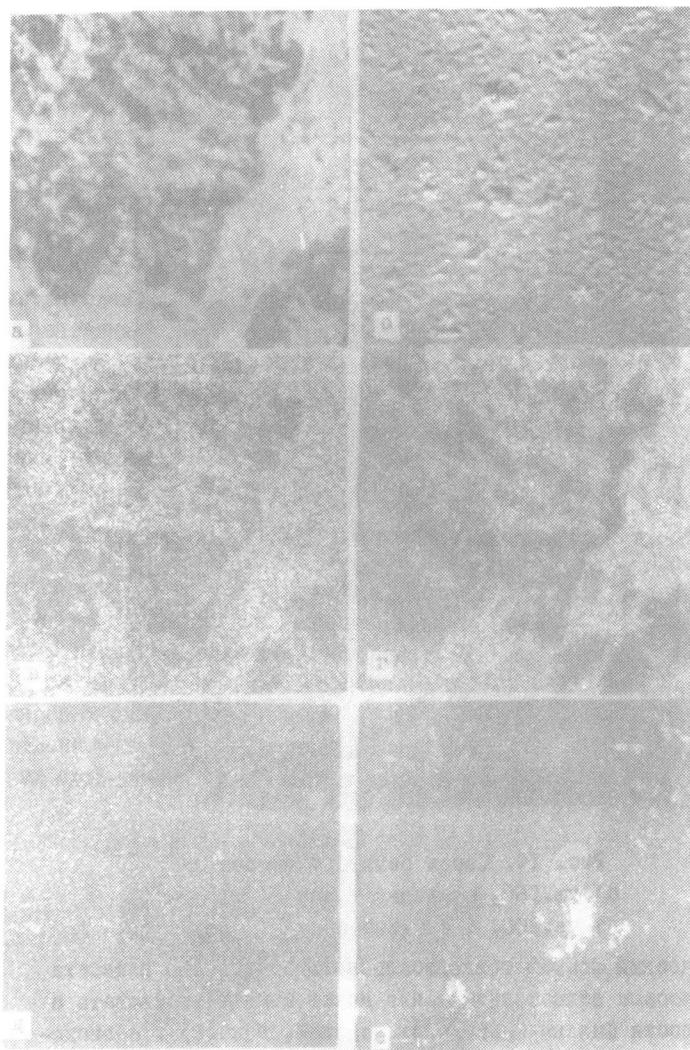


Рис. 15. Растровое изображение зерна бёмита с шамозитом из обр. 34 (увел. 400)

- а) в поглощенных электронах, б) топография поверхности
- в) в рентгеновском излучении кремния,
- г) в рентгеновском излучении железа,
- д) распределение магния,
- е) распределение титана

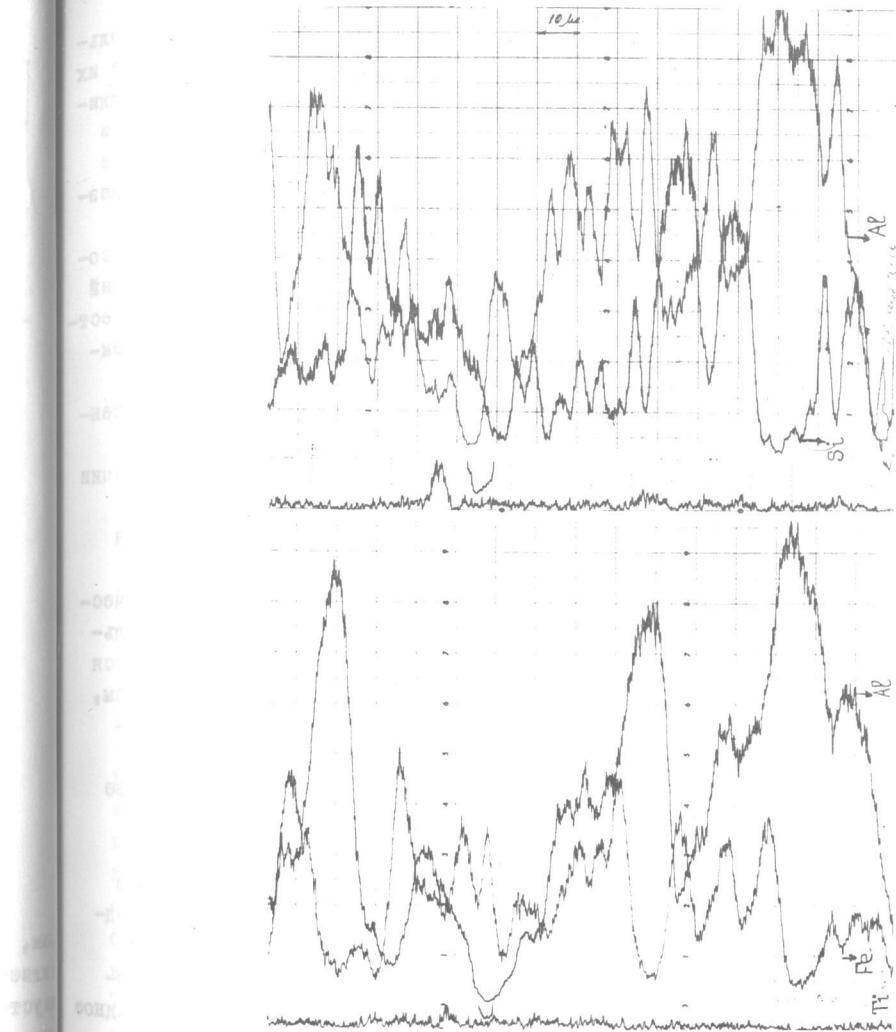


Рис. 16. Корреляционные кривые распределения алюминия, железа и кремния в бёмите (обр. 402)

Учитывая, что соединения железа чувствительны даже к небольшим изменениям физико-химического равновесия, наблюдаемые соотношения в бёмитах позволяют предположить, что кристаллизация последних начиналась, как это отмечает в частности и Сиротин В.И. (1966) в среде, богатой кислородом. Изменение соотношения форм железа в тонкодисперсном бёмите, как и резкое преобладание закиси железа над его окисью, связано с последующими эпигенетическими процессами, в основном метасоматическими. Другой особенностью бёмитов этих месторождений является постоянное присутствие в них окиси магния, количество которой колеблется в пределах 0,2–1,5%. Содержание кремнезема изменяется от 1,0 до 10%. Содержание каолинита (в исследуемых образцах) обычно не превышает нескольких процентов. Эти особенности химического состава бёмитов КМА являются отражением существующей здесь своеобразной ассоциации водных минералов глинозема с минералами группы шамозита, отмеченной еще при изучении шамозит-диаспоровых руд Урала (Соболева М.В., 1940).

Следует подчеркнуть, что нередко при пересчете химических анализов на минеральный состав допускается принципиальная ошибка, состоящая в том, что весь кремнезем связывается с глиноземом в молекулу каолинита. Предполагается при этом, что кремнезем отсутствует в бёмите. В то же время, многочисленными анализами этого минерала (см. табл. 5) в нем всегда устанавливается присутствие кремнезема в количестве до 10% и более. Это же относится к гиббситу, диаспору и даже корунду (Рожкова, 1957). Относя кремнезем только к каолиниту, заведомо неверно оценивают вещественный состав боксита, форму нахождения и поведение кремнезема (как вредной примеси при технологической переработке руд. Рожкова Е.В. и Лямина А.Н., 1948, весь избыточный кремнезем, содержание которого иногда достигало 10%, принимали за опаловидное вещество и рассматривали его как механическую примесь, захваченную в процессе кристаллизации бёмита и образующую, по-видимому, прослойки между его кристаллитами. Как уже упоминалось, при изучении бёмита КМА на микронзонде и под микроско-

пом было отмечено, что значительная часть примесей в минерале приурочена к трещинам спайности. Вполне допустимо, что и избыточный кремнезем, оставшийся при разложении шамозита, а также каолинита, накапливается преимущественно между плоскостями спайности бёмита {010}.

Бёмиты довольно устойчивы к воздействию растворителей. Бенеславский С.И. и Дмитриев А.М., впервые изучавшие растворимость бёмитов КМА в щелочно-алюминатных растворах, отмечают, что тонкодисперсный и полнокристаллический с низким двупреломлением бёмит хорошо растворяются в щелочном растворе при 190°C в автоклаве, в то время как кристаллы с высоким двупреломлением (0,018) растворяются в тех же условиях лишь на 70–80%. Полной растворимости минерала не достигают даже в жестких условиях (при температуре 240°C). Авторы отмечают, что в труднорастворимом бёмите, по данным рентгеноструктурного анализа, наблюдается тенденция к уменьшению параметра δ . Дебаеграмма, приведенная авторами, отличается очень слабой интенсивностью дифракционных линий по сравнению с линиями хорошо растворимого бёмита (см. табл. 3).

Детальное изучение большого фактического материала, в том числе так называемых мономинеральных фракций и концентратов бёмита, убедительно показывает что чистых, лишенных примесей бёмитов в природе практически не существует (рис. 17). Минералы водного глинозема в своем составе содержат механическую примесь в виде кристаллов-реликтов, либо захваченных в процессе кристаллизации, либо образовавшихся позднее – в эпигенетическом процессе – и выкристаллизовавшихся на их поверхности или внутри, по-видимому, по трещинам спайности. Поэтому, естественно, изучение тонкодисперсных, скрытокристаллических продуктов является одним из сложнейших этапов в исследовании вещественного состава бокситов. Только скрупулезное изучение физико-химических свойств как самих минералов водного глинозема, так и сопутствующих им минералов, может предопределить решение одного из узловых вопросов – выяснение сущности процесса образования бокситов.

Не исключена возможность, что с привлечением метода микрозондирования в сочетании с электронной микроскопией и селективным растворением может быть получена дополнительная информация о причинах различной растворимости (вскрываемости) отдельных форм бёмита.

Предварительные данные, полученные нами при проведении исследований, позволяют высказать предположение, что загрязненные зерна, содержащие большое количество механических примесей, растворяются лучше, чем более чистые или почти лишенные включений.

По опубликованным данным и устным сообщениям, на некоторых месторождениях бокситов обнаружены железистые бёмиты, являющиеся в них породообразующими минералами. Для выяснения формы нахождения железа в бёмите Кайлер и Побегэн (Caillet, Robequin, 1961, 1966) провели сравнительное изучение высокодисперсного железистого бёмита (Fe до 20%), обработанного соляной кислотой до почти полного (до 0,85%) удаления железа. Дебаэграммы и ИК-спектры обезжелезненного и исходного продукта полностью совпали. Никаких изменений в решетке при удалении железа не произошло. Различия между этими двумя продуктами были обнаружены при изменении их электропроводности в интервале от -70 до $+40^{\circ}\text{C}$; электропроводность у обезжелезненного бёмита примерно в 5 раз ниже, чем у исходного железистого бёмита. Авторы объясняют это образованием пустот в обесцвеченном бёмите за счет удаления атомов железа из решетки минерала. Они приходят к выводу, что в момент вытеснения железа происходит какая-то перестройка атомов алюминия без изменения параметров решетки и на этом основании выделяют новую разновидность минерала — железистый бёмит. Однако судить о форме нахождения железа (входит ли оно изоморфно, или представляет собой механическую примесь), основываясь только на электропроводности минералов, нельзя — для этого необходимо иметь ряд косвенных доказательств.



Рис. 17. Смесь бёмита с шамозитом. Электронномикроскопический снимок (угольная реплика) увел. 10000. Светлое — бёмит, темные пятна — шамозит (определено микродифракцией)

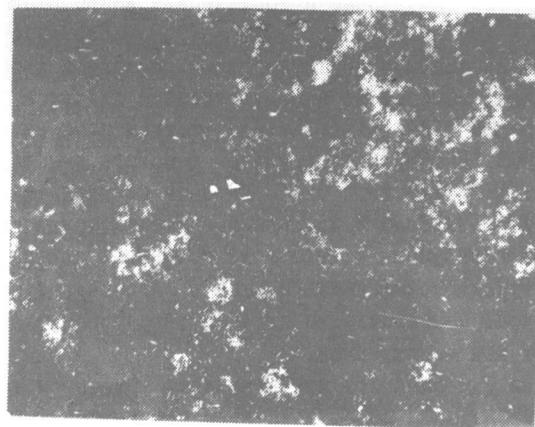


Рис. 18. Мелкочешуйчатый шамозит в ассоциации с бёмитом, увел. 160 с анализатором.

По данным Морела (Maugel, 1966), проводившего гидротермальный синтез гидроокислов и окислов алюминия при различных температурах и давлениях, максимальное количество окиси железа, способное входить в решетку бёмита при 250°C и давлении 1000 бар, составляет примерно 0,4%, а при более низких температурах должно быть еще меньше. По его мнению, если и существуют железистые бёмиты при обычных температурах, то их следует рассматривать как метастабильные образования.

Ш А М О З И Т. Шамозит — силикат двух- и трехвалентного железа, магния, алюминия, довольно непостоянного химического состава и физических свойств. Это минерал с двуслойной каолиноподобной решеткой. Приближенная формула $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_{2,3}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{0,7}(\text{Si}_{4,4}\text{Al}_{0,6})\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Бриндли Г.В., 1965). Название минерала дано, по местности Шамозон, для хлорита с базальным межплоскостным расстоянием 14 Å (Ogsef, 1949). Структура шамозита впервые была изучена Бриндли с Юэллом в 1949 г. (Brindly, Jouell, 1950) при исследовании минерала из осадочных железистых отложений, в которых он часто встречается в ассоциации с сидеритом. Как показали рентгеноструктурные и термические исследования Орседа и др. (Ogsef, Henin, 1949), среди минералов, очень сходных по химическому составу с хлоритами, есть минералы, которые по своему строению близки к каолиновым минералам с базальным межплоскостным расстоянием 7 Å. Бриндли (1965) наблюдал в структуре шамозита два вида наложения слоев каолинового типа, которым соответствуют однослойные гексагональные и моноклинные элементарные ячейки. В шамозитах обнаружены разные количественные соотношения этих структурных модификаций и разная степень разупорядочения структуры. В большинстве случаев гексагональная форма преобладает над моноклинной.

Бриндли для шамозита из Шотландии, в котором моноклинные и гексагональные формы находятся приблизительно в отношении 1:2, дает следующие размеры элементарной ячейки:

моноклинные $a_0 = 5,39 \text{ \AA}$; $b = 9,33 \text{ \AA}$; $c \sin \beta = 7,04 \text{ \AA}$
 $\beta = 104,5^\circ$; гексагональные $a = 5,39 \text{ \AA}$; $b = 9,33 \text{ \AA}$, $c = 7,04 \text{ \AA}$.

Электроннографические исследования шамозитов из месторождений КМА, проведенные в электроннографической лаборатории ИГЕМА под руководством Звягина Б.Б. (Никитина А.П., 1968), подтвердили, что эти минералы являются слоистыми силикатами с триоктаэдрической каолиноподобной структурой (табл. 9). Параметры элементарной ячейки шамозита: $a = 5,36$, $b = 9,30$, $c = 7 \text{ \AA}$.

Химический состав шамозита, как правило, довольно непостоянен и даже в пределах одного и того же месторождения колеблется в широких пределах. Характерной особенностью минералов этой группы является высокое содержание в них глинозема при относительно низком содержании кремнезема. Железо в них представлено, главным образом в форме закиси, на долю которой от общей суммы железа приходится ~50-70% и более. Содержание окиси магния обычно порядка 1-3%, в отдельных случаях до 6,5%. Пределы содержания основных окислов в шамозитах: SiO_2 - 18,0-33,0; TiO_2 - сл.-1,0; Al_2O_3 - 20,6-30,0; Fe_2O_3 - 1,0-18,0; FeO - 18,0-39,0; MgO - 0,6-6,5; H_2O - 6,9-11%.

Детальное изучение этой группы минералов проведено А.П.Никитиной и В.И.Сиротинным (с 1967), располагавшими богатым материалом и наблюдениями. По характеру образования авторы выделяют два основных вида шамозитов — гипергенно-метасоматический и гипергенно-инфильтрационный, а по времени образования и по распределению в коре выветривания — две генерации: наиболее ранняя, возникающая вследствие метасоматического замещения продуктов аллитной коры выветривания, и более поздняя, распространенная в виде прожилков, выполненных пустот и метасоматического замещения бокситов и бокситовых руд. Эти виды часто трудно различимы.

На месторождениях КМА бёмиты всегда встречаются в теснейшей ассоциации с минералами группы шамозита и, в связи с этим, нам необходимо было выяснить некоторые физико-химические свойства последних. С этой целью, помимо шамозитов.

встречавшихся в тесной ассоциации с бёмитом, нами были изучены мономинеральные выделения шамозита из зоны аллитов (обр. 646), из зоны бокситов (обр. 1800) и из Южно-Уральского бокситового месторождения (обр. 1239).

Шамозиты встречаются в форме тонколистчатых, мелко-чешуйчатых, скрытокристаллических выделений (рис. 18) зелено-го цвета различных оттенков, слабо или почти не плеохроирующих. Показатели преломления варьируют от 1,610 до 1,680. Двупреломление очень низкое $\sim 0,002$, но не превышает 0,006. Нередко изотропны. На кривых дифференциального термического анализа шамозита КМА и уральского четко вырисовывается их различие (Рис. 19). Большой эндотермический пик для последнего фиксируется при 550° , в то время как для шамозита КМА - в температурном интервале $480-490^{\circ}$, что связано с различной скоростью перехода минерала в новую кристаллическую фазу. На фоне большого и широкого экзотермического поднятия в температурном интервале $200-400^{\circ}$ наблюдаются три небольших эндоэффекта, обусловленные окислением железа с одновременной потерей воды в шамозите. Это находит подтверждение при изучении поведения образцов минерала при нагревании. Обнаруживаемые при этом различия могут быть связаны прежде всего со структурными их особенностями.

Исследование спектров поглощения шамозитов, как отмечалось выше, проведено впервые в ВИМСе. В известной нам литературе подобные исследования не упоминаются.

Валентные колебания:

$\text{OH}-\text{Si}-\text{O}$ (шир.) - 3420 см^{-1} , пл.

$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ - 980 см^{-1} , пл.

$\text{H}(\text{O})-\text{Al}$ - 910 см^{-1} , пл.

Деформационные колебания:

$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ (Al из тетраэдра) $810, 790, 730 \text{ см}^{-1}$

$\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ ($\text{Fe}^?$) (Al из октаэдра) $575, 535 \text{ см}^{-1}$

$\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}^{2+}$ $455-476 \text{ см}^{-1}$.

Валентные и деформационные колебания $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_6$ - $280, 180, 155 \text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания $\text{H}(\text{O})-\text{Al}-\text{O}(\text{H})$

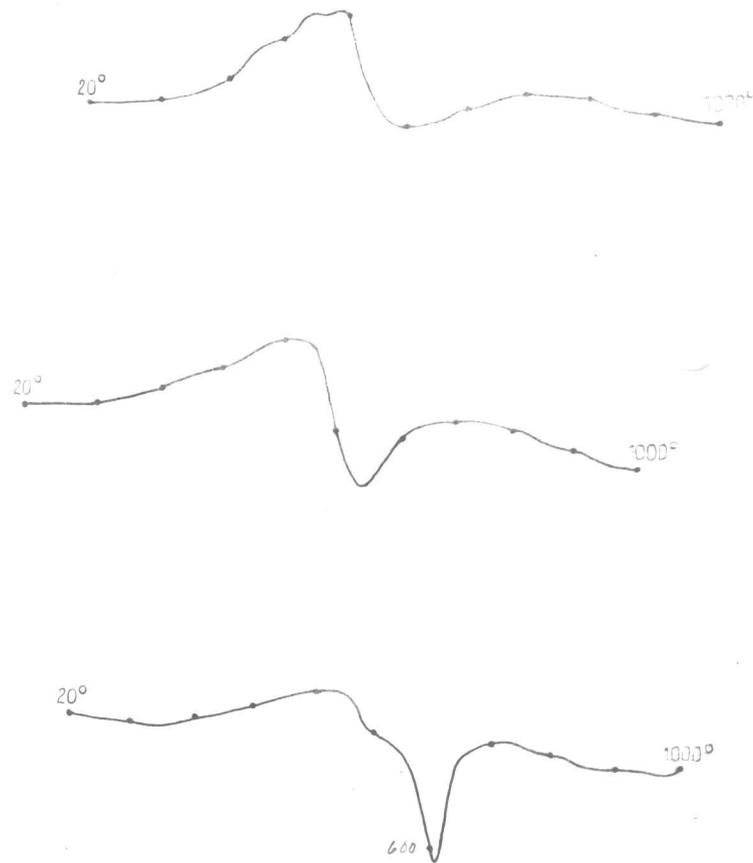


Рис. 19. Кривые ДТА шамозитов (а, б) и смеси шамозита с бёмитом (в)

400,360 см.⁻¹ (сл.). При сравнении химических анализов шамозитов из изученных нами месторождений КМА (табл. 10), обращает на себя внимание то, что они отличаются между собой по содержанию кремнезема, окиси магния и соотношению закисного и окисного железа. В образце 1800 из зоны бокситов меньше кремнезема и закиси железа, но резко возрастает количество окиси магния (до 3,01%) и несколько выше содержание глинозема, что, отчасти, и обусловлено присутствием в образце бемита. Потери при прокаливании одинаковы. Уральский шамозит отличается по составу от шамозитов КМА как суммарным содержанием железа (36%), так и более высоким отношением окиси железа к закиси. Шамозиты легко растворяются в агрессивных средах, причем после растворения остается аморфное вещество, не идентифицируемое рентгеновскими методами.

При пересчете результатов химических анализов шамозит-бемитовых или бемит-шамозитовых концентратов (см. табл. 8) на минеральный состав нами принимались во внимание количественные соотношения минеральных компонентов, полученные при микроскопическом изучении, ИК - спектроскопии и дифрактометрии фракций. Это позволило установить, что содержание глинозема в молекуле шамозита резко уменьшается с увеличением количества бемита в породе. Тем не менее, это не вызывает перестройки решетки минерала, по-видимому, вследствие широкого изоморфизма Si и Al (Поваренных А.С., 1966). При растворении одного из образцов шамозита (инфильтрационного) был отмечен интересный факт: в нерастворимом остатке наблюдались две различно окрашенные - в белый и бледно-розовый цвет - минеральные фазы. Раздельное изучение их методом Дебая показало, что белое вещество - аморфное, в то время как бледно-розовое имеет структуру кронштедтита.

Различие в химическом составе, главным образом в соотношении закисной и окисной форм железа, находит свое отражение в магнитной восприимчивости шамозитов. Если у шамозита инфильтрационного (обр. 646) она $\sim 50-60 \cdot 10^{-6}$, то у осадоч-

ного (обр. 1239) $\sim 67 \cdot 10^{-6}$. Непостоянство химического состава шамозитов (а отсюда и физических свойств их) бесспорно является отражением физико-химических условий, в которых происходило образование этих минералов и последующих изменений, которым они подвергались в процессе эпигенетических преобразований бокситов. Шамозиты, очевидно, можно рассматривать как своеобразный индикатор, реагирующий на малейшие изменения pH и Eh минералообразующих растворов.

Г И Б Б С И Т (гидраргиллит) $Al(OH)_3$. Минерал назван в честь Георга Гиббса. Название "гидраргиллит" происходит от греческих слов *hudos* - вода и *argillos* - белая глина. Моноклинный. Модель структуры гиббсита была предложена Полингом (Pauling, 1930). Два гидроксильных слоя каждого структурного слоя минерала плотно упакованы (рис. 20). Атом алюминия находится между шестью группами плотно упакованных гидроксидов, занимая, однако, лишь две трети октаэдрических положений. В гиббсите каждая группа OH одного слоя располагается против группы OH следующего слоя. Такое расположение групп OH и величина расстояния между ними, равная $2,9 \text{ \AA}$, указывают на существование водородных связей в структуре минерала. Изучение роли водорода в структуре гиббсита методом протонного магнитного резонанса подтверждает модель структуры минерала, предложенную Полингом (Дир и др., 1966; Брэгг, Кларингбулл, 1967).

Параметры элементарной ячейки гиббсита: $a=8,64 \text{ \AA}$; $b=5,07 \text{ \AA}$; $c=9,72 \text{ \AA}$; $\beta=94^{\circ}34'$. В ней содержится $8Al(OH)_3$, пространственная группа $P2_1/n$. Межплоскостные расстояния приведены в табл. II. Оптические свойства: двуосный положительный, $2V$ колеблется от 0 до 40° . Показатели преломления: $n_g - 1,58-1,60$; $n_m - 1,56-1,58$, $n_p - 1,56-1,58$, $n_g - n_p = 0,020$, $n_g = z$; $n_p = y$. Плоскость 0.01(010).

Гиббсит на месторождениях КМА значительно менее распространен, чем бемит, и имеет второстепенное значение, но на некоторых месторождениях, как например, Беленихинском, яв-

ляется основным рудообразующим минералом. Гиббсит, в противоположность бёмиту, встречается преимущественно в кристаллической форме, реже в скрытокристаллическом состоянии. В последнем случае он находится, так же, как и бёмит, в теснейшей ассоциации с минералами группы шамозита и каолинита. Довольно часто он образует мономинеральные скопления крупных-до 0,5-1 мм, иногда 2,5 мм, сложносдвойникованных, преимущественно по {001}, водянопрозрачных кристаллов (рис. 21).

Крупнокристаллический гиббсит развивается преимущественно в пустотах, микротрещинах (рис. 22а), в пространствах между бобовинами или образует инкрустационные структуры обрастания. В водянопрозрачных кристаллах иногда наблюдается тончайшая вкрапленность минералов гидроокиси железа (рис. 22б). Гиббсит нередко ассоциируется с сидеритом.

На основании микроскопического изучения бёмит-гиббитовых бокситов мы приходим к тому же, что и Б.Н.Одокий, выводу: эти два минерала не образуют структур прорастания, что так характерно для ассоциации с шамозитом. На рис. 23 (а, б), полученных на сканирующем микроскопе JSM-2 с поверхности кристаллов, очень хорошо вырисовываются морфологические особенности бёмита и гиббсита. Для бёмита, как это было описано ранее, характерна преимущественно тонкопластинчатая форма выделений, в то время как для гиббсита - "толстопризматические" кристаллы.

Показатели преломления гиббсита:

$n_g = 1,587-1,589$, $n_m = 1,566-1,568$, $n_p = 1,566-1,568$,
 $n_g - n_p = 0,020-0,021$. Двуосный, положительный, угол погасания $\sim 20-21^\circ$.

На дифференциальной термической кривой гиббсита фиксируется характерный ярко выраженный эндотермический эффект при 350° (рис. 24). ИК-спектры гиббситов характеризуются очень устойчивыми полосами поглощения (в области $4000-60 \text{ см}^{-1}$), соответствующими валентным и деформационным колебаниям OH^- $3625, 3450; 3470, 3385, 1020, 970 \text{ см}^{-1}$; 6 полос в области $800-500 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям

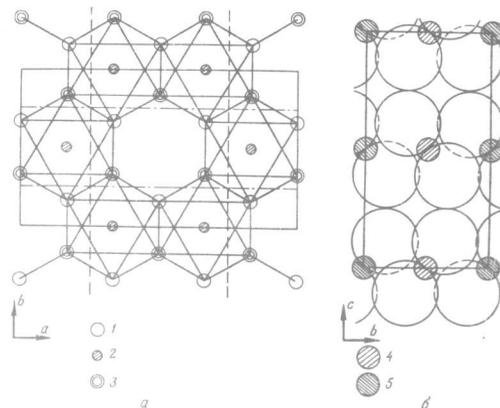


Рис. 20. Идеальная структура гиббсита (по Диру и др., 1966)

а - проекция на плоскость xy при предположении, что $\beta = 90^\circ$ (истинный угол $\beta = 94^\circ 34'$);
 б - проекция вдоль оси x (Megaw, 1934).

1 - атомы кислорода при $z = 1/2 + z$; 2 - атомы алюминия при $0, 1/2$; 3 - атомы кислорода при $+z, 1/2 - z$; 4 - атомы алюминия при $1/6, 5/6$; 5 - атомы алюминия при $1/3, 2/3$



Рис. 21. Сложносдвойникованные кристаллы гиббсита, увел. 40, с анализатором.

Дифракционная характеристика шамозитов

hkl	Шамозит по данным Бриндли		Шамозит 1800 (декаграмма)		Шамозит 646 (дифрактограмма)		Шамозит 1239 (дифрактограмма)	
	d/n	∫	d/n	∫	d/n	∫	d/n	∫
001	7,05	10	7,020	100	7,020	100	7,020	100
020	4,67	2	4,60	Сл	4,67	10	4,67	15
110	4,58	2	4,55	Сл	4,55			
111	4,28	0,5	-					
021	3,90	1	3,922	1	3,922	70	3,518	70
002	3,520	10	3,520	10	3,520			
022	2,801	-	2,805	1	2,805			
201	2,684	4	2,678	3	2,678	30	2,75ш	25
180	2,674		2,674					
202	2,519	9	2,509	8	2,509	25	2,514ш	40
201	2,404	4	2,391	1	2,391	45	2,394ш	25
182	2,387	0,5	2,386	2	2,386			
202	2,141	6	2,141	7	2,141	20	2,139ш	25
182	2,011	1	2,011					
182	1,894	1	1,894	-				
203	1,768	4	1,768	4	1,768			
241	1,698	7	1,698					
060	1,665	0,5	1,665	5	1,566	25	1,558	25
390	1,555	7	1,555					
061	1,521	3	1,521					
204	1,478	1	1,478					
062	1,425	1	1,425					
005	1,407	0,5	1,407					

Таблица 10

Химические анализы шамозитов

ОКСИДЫ	I		2		3		4		5		6		7		8		9		10		II			
	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%		
SiO ₂	18,88	29,10	33,08	18,32	28,69	30,17	20,85	20,10	20,85	20,10	20,85	20,10	20,85	20,10	20,85	20,10	20,85	20,10	20,85	20,10	20,85	20,10	20,85	
TiO ₂	0,89	1,05	0,15	Сл	0,60	0,21	1,0	0,64	0,60	0,21	1,0	0,64	0,60	0,21	1,0	0,64	0,60	0,21	1,0	0,64	0,60	0,21	1,0	
Al ₂ O ₃	30,08	23,80	27,12	28,20	21,71	16,66	31,10	29,46	21,71	16,66	31,10	29,46	21,71	16,66	31,10	29,46	21,71	16,66	31,10	29,46	21,71	16,66	31,10	
Fe ₂ O ₃	18,27	0,92	4,55	3,30	12,32	7,58	9,1	2,41	12,32	7,58	9,1	2,41	12,32	7,58	9,1	2,41	12,32	7,58	9,1	2,41	12,32	7,58	9,1	
FeO	23,10	28,10	18,94	37,00	18,68	23,36	23,55	33,50	18,68	23,36	23,55	33,50	18,68	23,36	23,55	33,50	18,68	23,36	23,55	33,50	18,68	23,36	23,55	
MgO	1,03	3,44	1,34	0,78	5,05	6,64	1,6	3,43	5,05	6,64	1,6	3,43	5,05	6,64	1,6	3,43	5,05	6,64	1,6	3,43	5,05	6,64	1,6	
CaO	Сл	2,15	1,61	0,74	1,41	0,88	0,27	0,19	1,41	0,88	0,27	0,19	1,41	0,88	0,27	0,19	1,41	0,88	0,27	0,19	1,41	0,88	0,27	
Na ₂ O	0,05	0,31	0,18	0,12	0,36	0,27			0,36	0,27			0,36	0,27			0,36	0,27						
K ₂ O	0,05	0,51	0,22	0,07	0,24	1,24			0,24	1,24			0,24	1,24			0,24	1,24						
H ₂ O ⁻	0,26	0,29	1,94	-	-	2,61			-	2,61			-	2,61			-	2,61						
H ₂ O ⁺	5,90	10,78	11,28	11,15	9,33	9,77			9,33	9,77			9,33	9,77			9,33	9,77						
n.n.n.	-	-	-	-	-	-			-	-			-	-			-	-						
Сумма	99,67 ^x	100,45	100,41	99,68	98,99	99,33	4,45	11,61	98,99	99,33	4,45	11,61	98,99	99,33	4,45	11,61	98,99	99,33	4,45	11,61	98,99	99,33	4,45	11,61

x) В сумму входят: MnO - 0,05%, S - 0,02%, P₂O₅ 0,14%

I-6 месторождения КМА. Никитина А.П., 1968. 7- месторождение КМА. Бенеславский С.И., 1965.

8 - Ю.Урал. Винокуров П.К., 1969.

9 - карьер Стейнкон-Лейк, Нортхемптоншир (Vindky, Jones, 1950).

10-II - месторождение КМА. Авторн. Аналитик - Твердохлебова К.А.

Таблица II

Дифракционная характеристика гипбситов

hke	d/n	J	d/n	J	d/n	J
0,002	4,82	10	1,919	6	1,360	4
0,20	4,36	6	1,860	1	1,337	2
	3,512	2	1,798	8	1,316	2
	3,317	2	1,747	8	1,298	1
	3,134	2	1,686	8	1,248	2
	3,080	1	1,657	2	1,235	1
	2,707	2	1,639	1	1,215	4
	2,644	2	1,604	1	1,195	3
	2,451	8	1,589	2	1,188	2
	2,378	10	1,552	2	1,145	3
	2,280	1	1,507	1	1,124	3
	2,248	4	1,458	9	1,110	3
	2,153	6	1,441	4	1,084	3
	2,123	1	1,408	4	1,039	1
	1,992	8	1,380	2		

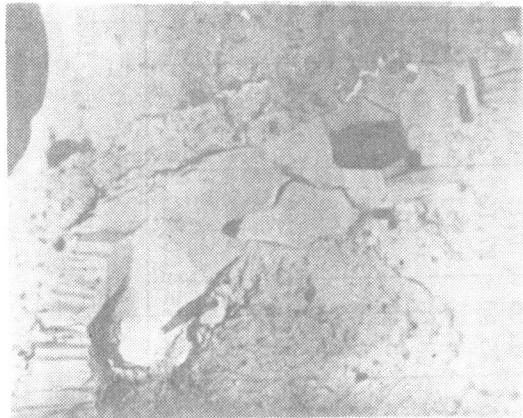
 $a = 5,060 \text{ \AA}$ $b = 8,624 \text{ \AA}$ $c = 9,700 \text{ \AA}$ 

Рис. 22а. Прожилок гипбсита; электронномикроскопический снимок. Угольная реплика (увел. 3000). Обр. 320



Рис. 22б. Крупнокристаллический гипбсит с включениями гидроокислов железа. Электронномикроскопический снимок. Угольная реплика, увел. 45000. Обр. 345.

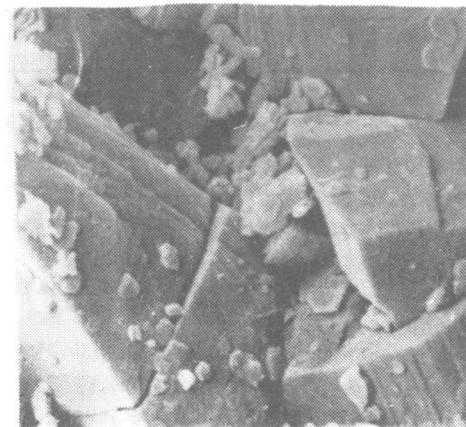


Рис. 23. Морфология кристаллов гипбсита; снимки получены на сканирующем электронном микроскопе, ув. 1000;

$Al(OH)_6$ и 6 полос в области $450-180\text{см}^{-1}$ - деформационным колебаниям $HO-Al-OH$ (см. рис. 32).

В химических анализах, полученных для фракций, обогащенных гиббситом, как и в обогащенных бёмитах, всегда присутствуют окислы, не входящие в теоретический состав минерала (табл. I2). Постоянно в них обнаруживаются кремнекислота (от 7,2 до 12,5%) и железо обеих степеней окисления.

Содержание ($FeO - 0,3-11,5\%$), как и в бёмите, правышает содержание окиси железа (1,4-4,16%). Присутствие окислов железа в гиббсите обусловлено в основном примесью шамозита, с которым он тесно ассоциирует, и отчасти сидерита. Нахождение кремнекислоты в минерале связано, по-видимому, как с шамозитом, так и с каолинитом. Не исключена возможность, что в гиббситах, как и в бёмитах, находится свободная форма кремнезема. Вопрос о форме нахождения кремнекислоты не нашел еще своего разрешения и не обсуждался на страницах печати.

Таблица I2

Химические анализы фракций, обогащенных гиббситом

№ проб Окислы	1	2	3	4
SiO_2	7,20	7,66	12,43	9,88
TiO_2	0,45	0,42	0,90	1,09
Al_2O_3	56,43	59,45	51,56	46,62
Fe_2O_3	1,40	1,91	1,80	4,16
FeO	6,05	0,29	8,66	11,49
CaO	0,40	0,24	0,26	н/обн.
MgO	0,30	0,18	0,50	0,87
H_2O^-	-	-	-	1,94
H_2O^+	-	-	-	20,27
н.п.н.	27,84	30,00	24,42	3,77
Сумма	100,07	100,15	100,54	100,32 ^{x/}

^{x/} включая $Na_2O - 0,08$; $K_2O - 0,09$; $MnO - 0,05\%$

Пробы 1-3-Одокий Б.Н. (1966).

Проба 4-по данным авторов (аналитик Твердохлебова К.А.).

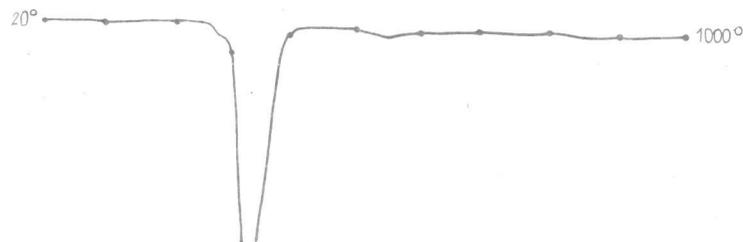


Рис. 24. Кривая ДТА гиббсита.

Д И А С П О Р $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. В бокситах КМА встречается редко и по-существу является лишь минералогической находкой. Наиболее характерна для него тонкоигольчатая форма выделения. Размеры кристалликов $\sim 0,005-0,01$ мм. Выявляется он главным образом после предварительной обработки отдельных образцов соляной кислотой, причем в количестве, не превышающем 5%. Показатели преломления- $n_d - 1,746-1,748$; $n_p - 1,708-1,702$. Угасание прямое, удлинение кристалликов отрицательное.

По данным ИК-спектров, положение полос поглощения диаспоров: для валентных и деформационных колебаний $OH - 2995-3005, 2927-2900, 2125-2080, 1990-1975, 1064-1077, 963-980\text{см}^{-1}$; для валентных и деформационных колебаний $Al(O,OH)_6 - 759,688-703, 597-600, 564-575, 525,494-466, 390-360\text{см}^{-1}$.

Выделения диаспора, как и бёмита, находится в тесной ассоциации с тонкодисперсным шамозит-бёмитовым веществом.

К А О Л И Н И Т. Представлен в бокситах КМА двумя разновидностями - скрытокристаллической и кристаллической - в форме чешуек, иногда вермикулитовой формы. Размеры чешуек каолинита измеряются 1-3 микронами, но встречаются и более крупные, достигающие 0,5 мм. Оптические свойства каолинита КМА полностью совпадают с приведенными в литературе. Наряду с каолинитом встречается диксит, присутствие которого для каолинита других месторождений иногда улавливается под микроскопом при изучении шлифов или фракций, особенно легких ($< 2,65$), но в основном выявляется на кривых ИК, а также и при термическом и дифрактометрическом анализах.

Минералы группы каолинита наиболее развиты в гиббситовых бокситах, в то время как в бокситах бёмитового типа они, по-видимому, имеют весьма подчиненное значение. Для них также характерна теснейшая ассоциация с шамозит-бёмитовым веществом.

Попутно следует отметить, что среди минералов этой группы изредка встречается галлуазит (на Яковлевском месторождении) в форме мельчайших выделений размером в 1-2 мк. Изотропный, с показателем преломления 1,507. На снимках, полученных под электронным микроскопом, видна трубчатая, свойственная этому минералу структура.

С А П О Н И Т. Обнаружен нами лишь в единичных случаях во фракции уд. веса < 2,5 в форме пластинок неправильной формы размером до 0,3 мм. Показатели преломления сапонита: $n_d - 1,552$, $n_m - 1,551$, $n_p - 1,541$.

Гематит из железосодержащих минералов в бокситах КМА наиболее широко распространен. Представлен как в форме кристаллов-чешуек, так и в тонкодисперсном состоянии. Наряду с ним встречаются гидратированные в различной степени окислы железа.

Из аксессуарных минералов в бокситах КМА всегда можно обнаружить турмалин, циркон и минералы группы титана.

Т У Р М А Л И Н обнаружен в форме столбчатых бесцветных, изредка окрашенных кристалликов со слабо выраженным плеохроизмом; показатель преломления $n_d - 1,646-1,662$, $n_p - 1,626-1,640$. Двупреломление порядка 0,018-0,030.

Из минералов группы титана наиболее широко распространен рутил. Его выделения в виде хорошо ограниченных кристалликов, иногда колеччатых двойников, встречаются как в основной массе бокситов, так и в бобовинах. Нередко они обнаруживаются в зернах бёмита, достаточно хорошо видны в поляризационном микроскопе. Иногда зерна рутила лейкоксенизированы. Очень редко встречаются анатаз и сфен. Присутствие последнего подтверждается данными, полученными при изучении бёмитовых фракций на микроанализаторе.

III. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Детальное изучение минералогии бокситов показывает, что вещественный состав их непостоянен, поэтому знание только минерального состава без учета свойств самих минералов не раскрывает существа вопросов об условиях минерало- и рудообразования и технологической переработки руд. Вполне естественно, что широкий круг вопросов решается с привлечением соответствующего комплекса различных методов исследования.

М. В. Соболева

ПОДГОТОВКА РУД ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Авторы применяли различные методы и приемы для выделения компонентов из руды, учитывая специфические особенности ее минерального состава: близость удельных весов рудообразующих минералов, размер частиц, поведение в процессе растворения различными реагентами и т.д. При подготовке проб для выделения наиболее чистых (мономинеральных) фракций бокситов, с целью разрушения сростков, растирали в тонкий порошок - 0,1-0,01 мм и рассеивали на ситах. Фракции промывали водой для устранения "пылеватых" частиц, обволакивающих зерна. Для удаления минералов-примесей из бёмитовых препаратов фракции обрабатывали 10% соляной кислотой с подогревом на водяной бане или кипячением. Время обработки регулировали с учетом степени ожелезнения боксита или концентрации в нем шамозита и других минеральных компонентов. В присутствии гиббсита, легко растворимого в соляной кислоте, обесцвечивание проводили этиловым спиртом, насыщенным хлористым аммонием (Рожкова Е.В., 1957). При значительном содержании

примесей применяли многостадийную обработку фракций. Следует отметить, однако, что даже после длительной обработки соляной кислотой в большинстве случаев основная часть зерен бемита остается полупрозрачной или темной (рис. 25-26) за счет включений и тончайших пленок, обволакивающих зерна. Не удается освободиться от этих пленок и путем оттирания в воде или спирте.

Обработанный материал подвергали центрифужному разделению в тяжелых жидкостях, различного удельного веса. В пределах изменения плотностей рудообразующих минералов (бемит 3,01-3,06, шамозит 2,9-3,2, каолинит 2,6-2,68, гиббсит 2,35-2,42), порошок боксита вначале последовательно делили в жидкостях, отличающихся по удельному весу на 0,1. После просмотра фракций под микроскопом в отдельных случаях производили дополнительное их разделение в жидкостях, различающихся на 0,02, 0,04. Иногда перед разделением на центрифуге материал дополнительно растирали в ступке с тяжелой жидкостью, имеющей соответствующий удельный вес. Для более полного разделения минералов производили также предварительное перемешивание суспензий в пробирках, изменяли скорость вращения центрифуги, время центрифугирования и т.д.

Тем не менее, получить мономинеральные фракции удавалось редко, особенно в количестве, необходимом для проведения химических, физических и физико-химических исследований.

Таким образом, получение мономинеральных фракций или богатых концентратов минеральных компонентов остается труднейшей задачей и одним из важнейших этапов исследований.

М. В. Соболева

ИЗУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА "ТЕМНОГО ПОЛЯ"

Изучение бокситов под микроскопом проводилось как в шлифах, так и во фракциях, полученных в результате разделения вещества в жидкостях различного удельного веса. Учи-

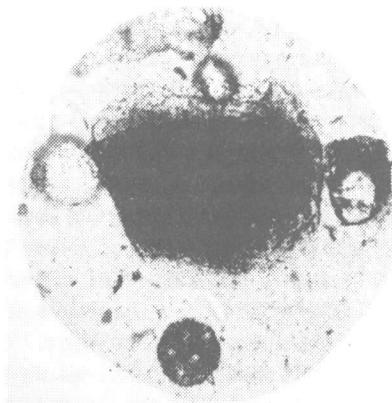


Рис. 25. Тонкодисперсный бемит после обработки соляной кислотой, увел. 160.

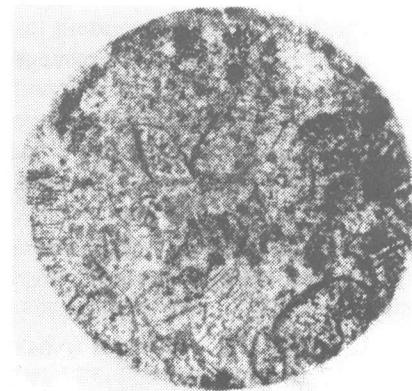


Рис. 26. Зерна бемита, переполненные включениями, увел. 160, без анализатора.

тывая, что бокситы представлены преимущественно дисперсным материалом, основное внимание при исследовании оптических свойств было уделено определению их светопреломления – важнейшего свойства, в большинстве случаев достаточного для диагностической характеристики минералов группы глинозема. Однако изучение оптических свойств тонкодисперсных минералов связано с большими трудностями. Поэтому авторы использовали метод "темного поля" – один из вариантов метода "фокального экранирования" (Ю.А.Черкасов, 1969). Минимальный размер частиц, допустимый при исследованиях с помощью цветного окрашивания, 1–2 мк. С помощью иммерсионного метода Бекке зерна такой размерности, как известно, изучать невозможно. Однако нередко размер моночастиц в изучаемых объектах еще меньше и находится за пределами разрешающей способности метода "темного поля". При исследовании по этому методу зерна минералов под микроскопом ярко освещены на темном фоне поля зрения. Это дает возможность наблюдать дисперсионное окрашивание зерен минерала, возникающее при пересечении кривых дисперсии показателей преломления минерала в данной иммерсионной жидкости, т.е. при совпадении показателей преломления двух сред: твердой (минерал) и жидкой – (иммерсионная жидкость). При этом наблюдаемая окраска зависит от того, в какой части спектра произошло пересечение кривых дисперсий двух сред.

Для работы по методу "фокального экранирования" необходимы: поляризационный микроскоп М И Н – 8, в комплекте которого есть объектив с ирисовой диафрагмой, например, 9х.

Роль темнопольного конденсора выполняет конденсор, который входит в комплект фазово-контрастного устройства КФ-4 и КФ-5.

В сложении бокситовых руд принимают участие минералы со светопреломлением, варьирующим от 1,500 до 1,875. Однако значения светопреломления основных минералов (обмита и шамозита) перекрываются. Кроме того, эти минералы часто образуют тончайшие смеси, нередко покрытые пленками гидроксидов железа, что препятствует получению точных оптических констант.

В.Т. Дубинчук, П.Е. Комиссаров

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

При изучении бокситовых руд с помощью электронного микроскопа возникают значительные трудности, обусловленные тем, что эти руды, как правило, очень пористы и слабо сцементированы. Поэтому для прямого репликования они непригодны. После нанесения на исследуемый образец угольной реплики, которую потом отделяют с помощью желатины, происходит извлечение на реплику кусочков образца. Они полностью вуалируют видимую картину. Двухступенчатое репликование также не всегда дает четкое представление о строении изучаемого материала. Обычно для приготовления двухступенчатой реплики применяют рентгеновскую пленку, с которой предварительно удаляют эмульсию. Несколько кусочков рентгеновской пленки одинакового размера размягчают в ацетоне и накладывают один на другой на стекле. На исследуемом образце делают свежий скол и прикладывают к размягченной пленке. Образец прижимают к пленке небольшим грузиком. Выдерживают в таком состоянии около 6-ти часов и затем образец удаляют. Однако в этом случае на рентгеновской пленке остается большое количество прилипших частиц различного размера. Правда, при неоднократном нанесении горячей желатины можно несколько очистить слепок.

Ввиду рыхлости исследуемого материала агрегаты, разрушаясь во время приложения усилия к образцу, перемещаются по размягченной пленке. В этом случае происходит как бы смазывание хорошо сохранившихся в образце форм. Кроме того, при значительном приложенном на образец усилии и вдавливании его в рентгеновскую пленку, на ней образуется масса артефактов, усложняющих (вуалирующих) микроструктуру слепка. Это и обуславливает ограниченность данной методики. Из сказанного видно, что ни прямое, ни двухступенчатое репликование пористых образцов бокситовых руд ЖМА не дает

качественного материала, необходимого для исследования. Поэтому была сделана попытка фиксировать (укреплять) образцы с помощью различных полимеризующихся веществ, существенно их не разрушающих и не вносящих дополнительных артефактов.

В результате проведения эксперимента был подобран фиксатор, достаточно хорошо проникающий в поры бокситовой руды и укрепляющий образец, не нарушая его структуры. Таким фиксатором является смесь канифоли и ксилола. Образцы для исследования приготавливали следующим образом: небольшие кусочки породы (не более 2 мм в диаметре) помещали в разогретую на водяной бане фарфоровую чашку со смесью канифоли с ксилолом и проваривали до полного ее затвердения. Затем эти кусочки вынимали и высушивали, на них делали свежие сколы и напыляли их углем, т.е. производили практически прямое репликование, и исследовали.

К.С. Ершова

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термические исследования минералов осуществлялись двумя путями: получением кривых ДТА и потери веса. Кривые ДТА получали на пирографе системы Сырмятникова Ф.В. с дифференциальной платина-платинородиевой термопарой.

Дифференциальный термический анализ мономинеральных фракций дает четкие кривые, так как каждый из минералов водного глинозема характеризуется хорошо выраженным температурным интервалом, соответствующим распаду вещества. Однако большинство проб представляло собой смеси с близкими или совпадающими термоэффектами, поэтому расшифровка термокривых зачастую осложнялась. На кривой ДТА бёмита появляется отчетливый эндотермический эффект в интервале температур 550–660°C; у гиббсита две эндотермические остановки в интервале 210–350°C и ~ 550°, диаспор имеет эндотермическую остановку в температурном интервале 550–600°; у каолинита два эффекта, эндотермический при ~ 550° и экзотермический при ~ 980°.

Шамозит дает хорошо выраженный эндотермический эффект в интервале 490–550° и ряд небольших экзотермических эффектов в интервале 200–400°.

Для получения кривых потери веса образцов в интервале температур 100–1000°C использовалась специальная нагревательная установка с платина-платинородиевой термопарой. Нагреванию одновременно подвергались две навески образца. Одна из них использовалась для наблюдений за изменением структуры и диэлектрической проницаемости минерала, другая — для установления потерь веса в образцах при их нагревании до заданной температуры, по достижении которой образец выдерживался до постоянного веса. Изменение веса определялось на торсионных весах марки ВТ-500 с точностью до 0,5 мг. Потери веса давались без учета поправочного коэффициента на кислород.

Е.Г. Умнова

МЕТОДИКА ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Рентгенографическое исследование бокситов месторождений КМА проводили на дифрактометре ДРОН-1. При измерениях применяли медное фильтрованное (Ni) излучение; набор щелей $1 \times 1 \times 0,25$ мм; $I = 20$ ма, $U = 35$ кв. Запись вели при скорости движения счетчика $1-2^\circ$ в мин ($2\theta^\circ$) на шкале с диапазоном 500 или 1000 импульсов. При определении параметров бёмита и шамозита запись отдельных участков дифрактограмм проводили со скоростью $0,5^\circ/\text{мин}$ ($2\theta^\circ$). В качестве эталона использовали кварц и металлический кремний.

Для съемки образцов были приготовлены кюветы диаметром 15 мм и глубиной 0,2 мм. Необходимое для исследования количество образца — 60–70 мг. Тонкоизмельченный порошок образца запрессовывали в кювету, поверхность его выравнивали стеклянной пластиной. При меньших навесках образец наносили на стекло тонким слоем.

Для качественного определения фазового состава образцов бокситов были сняты дифрактограммы в диапазоне от 10° до 70° ($2\theta^\circ$).

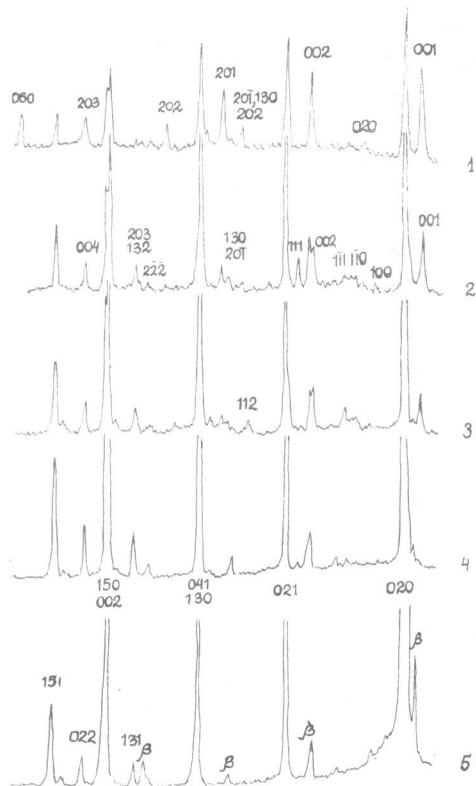


Рис. 27. Дифрактограммы образцов бокситов.
 1. Бёмит шамозитовый (индексами обозначены отражения шамозита), 2. Бёмит-каолинит-шамозитовый (индексами обозначены отражения каолинита; 100 - отражение гиббсита).
 3. Бёмит-каолинитовый (112 - отражение гематита).
 4-5 - бёмитовый (индексами обозначены отражения бёмита).

Соотношение компонентов в рудах определяли на дифрактограммах по соотношению интенсивностей отражения (рис. 27 и 28).

Почти во всех образцах (38, 59, 34, 49, 130, 417/2) наблюдаются слабые отражения гематита с $\lambda = 2,69 \text{ \AA}$ и гиббсита с $d = 4,85 \text{ \AA}$. Значительное количество гиббсита отмечается в образце 417/2 (фракция с уд. в. > 2,9).

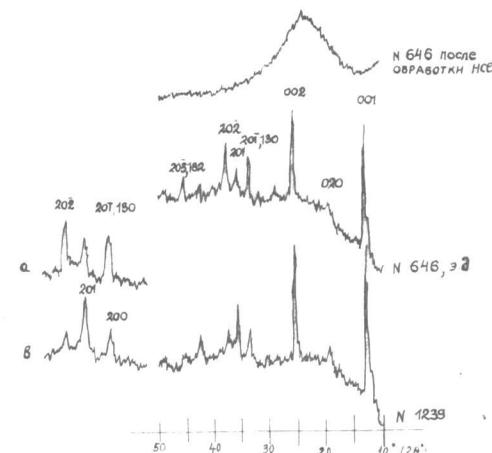


Рис. 28. Дифрактограммы различных шамозитов.
 обр. 646 после обработки HCl - представлен рентгеноаморфной фазой.
 обр. 646, э.д. - представлен шамозитом с преобладанием моноклинной модификации (см. отражения, обозначенные индексами на участке "а").
 обр. 1239 - представлен шамозитом с преобладанием ромбической модификации (см. участок "в").

Кроме исходных рудных образцов, рентгенографически исследованы продукты, полученные после электролиза, кислотной обработки, а также различные фракции, разделенные по размерности зерен. Всего исследовано 50 образцов.

Экспериментально установлено, что в результате обработки образцов кислотами в течение 24-48 часов происходит полное выщелачивание шамозита (обр. 38, 34, 108, 1022). На дифрактограммах обработанных кислотами образцов проявляются дополнительные рефлексы, характеризующие наличие примесей, находящихся в исходных продуктах в малых количествах (ниже предела чувствительности метода). Так, в образцах 38, 34, 138 после обработки их 10% соляной кислотой отчетливо отмечается отражение {110} диаспора. Другие его отражения совпадают с бёмитовыми и не могут быть обнаружены.

Для полуколичественной оценки содержания бёмита и шамозита в исследуемых бокситах были приготовлены эталонные смеси с различным содержанием рудного компонента (бёмита).

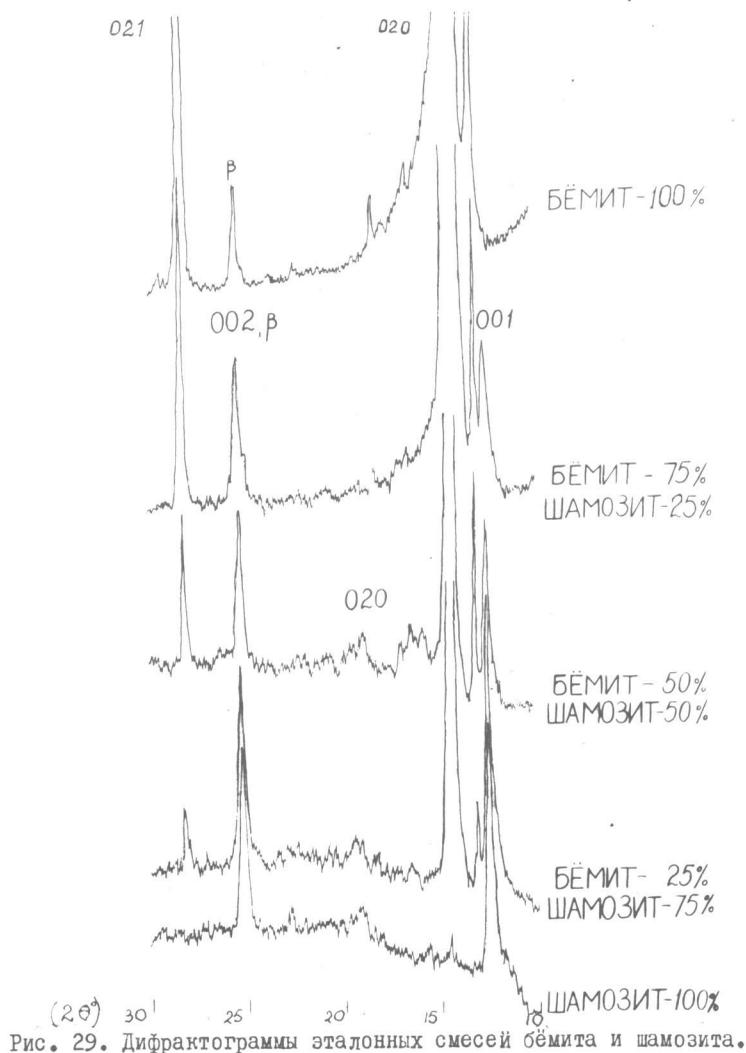


Рис. 29. Дифрактограммы эталонных смесей бёмита и шамозита.

Был выбран бёмит, выделенный из образца 49 обработкой его HCl и HNO_3 , и шамозит (образец 646). На рис. 29 представлены участки дифрактограмм смесей с содержанием 20, 50 и 75% бёмита. В процессе исследования различных бёмитов выяснилось что базальные отражения $\{00k\}$, являющиеся наиболее ин-

тенсивными, не отвечают действительному содержанию бёмита в рудах, т.к. в некоторых образцах они завышены из-за текстурированности (напр., обр. 49). Наиболее пригодными для определения количественного содержания бёмита в пробах признано отражение $\{021\}$ с межплоскостным расстоянием $d = 3,16 \text{ \AA}$, свободное от наложения отражений шамозита, и отражение шамозита $\{001\}$ с $d = 7,05 \text{ \AA}$.

Количественное содержание бёмита и шамозита характеризуется величиной отношения интенсивности выбранных линий, которое оценивается по дифрактограммам приготовленных двухфазных смесей. По вычисленным для эталонных смесей отношениям строят график (рис. 30), где по оси абсцисс откладывают процентное содержание бёмита, а по оси ординат — отношение интенсивностей бёмита и шамозита. Эталонные смеси измеряют неоднократно; график строят по средним значениям.

Процентное содержание бёмита и шамозита в анализируемых пробах определяют по этому графику путем оценки интенсивностей отражений бёмита и шамозита.

Погрешности определения составляют $\pm 5\%$. Следует отметить, что в данном случае при определении содержания бёмита не учитывалось влияние примесей (диаспора, гетита, гибbsite и др.), поскольку авторы не располагали достаточным количеством чистого бёмита для приготовления 3-х-фазных эталонных смесей (бёмит-каолинит-шамозит). Более детальные исследования предполагается провести в дальнейшем.

А.С. Солнцева, Б.П. Солнцев

ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Инфракрасные спектры образцов бокситов были получены на спектрофотометре UR -10, К.Цейс (ГДР), в области 4000 см^{-1} и спектрофотометре Fis-1, Хитачи, Япония, в области $500-60 \text{ см}^{-1}$.

Образцы для исследования предварительно истирали в кварцевой ступке до размера частиц 1-3 мк (контроль под микроскопом) и наносили из взвеси в бензоле или вазелиновом масле ровным слоем на подложку KBr (для спектрофотометра

UR -10) или полиэтиленовую пластинку (для спектрофотометра Fis-1) в количестве 2-10 мг/см.

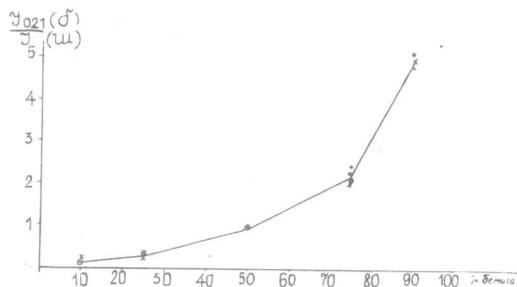


Рис. 30 График зависимости содержания бёмита от величины отношения интенсивностей линии 021 - бёмита к 001 - шамозита

Интерпретацию ИК-спектров проводили по общепринятым методам качественного молекулярного анализа.

С целью полуколичественного определения фазового состава образцов были составлены искусственные смеси основных минералов боксита (бёмит-каолинит, бёмит-шамозит, бёмит-гипсбит). Оценку состава образцов, включающего в основном перечисленные фазы, проводили по графикам, построенным по ИК-спектрам этих эталонных смесей, где по оси x отложено содержание одной из фаз искусственной смеси, а по оси y - отношение интенсивностей пары характеристических полос поглощения различных фаз. Для каждой смеси выбрано не менее двух пар характеристических полос. Например, для смеси бёмит-каолинит выбраны три пары полос поглощения (3700 и 3300; 3620 и 3300; 346 и 364 см^{-1}). Для смеси бёмит-гипсбит - пары 3625 и 3300, 3540 и 3300 см^{-1} ; при малом, менее 2%, содержании гипсбита-1020 и 1070; при большом его содержании -278- и 325 см^{-1} . Количество компонентов (фаз) в образцах почти всегда более двух, поэтому для полуколичественной оценки содержания различных фаз был, помимо графического, применен метод расчета содержания каждой фазы по коэффициенту ее поглощения в характеристической (т.е. не перекрывающейся с другими компонентами) области поглощения.

Для устранения ошибки определения коэффициента поглощения при порошковом способе приготовления препарата исполь-

зовали отношение коэффициентов поглощения различных фаз к коэффициенту поглощения бёмита, взятого за внутренний эталон в исследованных бокситах. Бёмит выбран в качестве внутреннего эталона в связи с тем, что он был обнаружен в значительном количестве во всех исследованных образцах. Таким образом, соотношение фаз бёмита и каолинита можно определить для пары полос поглощения 3620 и 3300 см^{-1} следующим образом. Отношение коэффициентов поглощения бёмита (K_B) и каолинита (K_K) равно:

$$\frac{K_B}{K_K} = \frac{1}{1,93}$$

В двухкомпонентной системе (бёмит-каолинит) концентрация бёмита (C_B) равна:

$$C_B = \frac{1,93 \cdot D_B \cdot 100}{1,93 \cdot D_B + D_K} \%$$

концентрация каолинита (C_K) равна: $C_K = 100\% - C_B$, где D - оптическая плотность (D_B - бёмита, D_K - каолинита).

$D_B = \lg \frac{J^0}{J}$ на волновом числе $\nu = 3300 \text{ см}^{-1}$ и $D_K = \lg \frac{J^0}{J}$ на $\nu = 3620 \text{ см}^{-1}$
 J^0 - интенсивность падающего излучения на $\nu = 3300 \text{ см}^{-1}$ (или 3620 см^{-1}) и J - интенсивность прошедшего через образец излучения на $\nu = 3300 \text{ см}^{-1}$ (или 3620 см^{-1}).

Соответственно, для пары характеристических полос 3700 и 3300 см^{-1} получают:

$$\frac{C_B}{C_K} = \frac{D_B}{2,7 D_K}$$

В 3-х-фазной системе (каолинит-бёмит-гипсбит) для соответствующих полос 3700, 3300, 3550 см^{-1} концентрация бёмита

$$C_B = \frac{100}{\Sigma}, \text{ где } \Sigma = \frac{D_K}{4,6(D_B - 0,33D_K)} + \frac{D_G}{2,5(D_B - 0,33D_G)} + 1$$

Концентрации каолинита и гипсбита (C_K и C_G) определяются соответственно:

$$C_K = C_B \frac{D_K}{4,6(D_B - 0,33D_K)}$$

$$C_G = C_B \frac{D_G}{2,5(D_B - 0,33D_G)}$$

Концентрация каждой фазы определяется (по различным характеристическим полосам поглощения для одного и того же образца) с точностью ± 2 абсолютных процента (воспроизводимость результатов также ± 2 абсолютных процента). Если разница превышает допустимые пределы, это служит признаком присутствия дополнительных фаз - минералов, ранее не обнаруженных в связи с нехарактеристичностью их полос поглощения в исследованной области. При расширении диапазона исследования ИК-спектров или применении другого метода (например, термического, рентгенодифрактометрического) такие дополнительные фазы в наших исследованиях были обнаружены.

Фазовый анализ бокситов по предложенным графикам и формулам относительно прост в случае двухкомпонентных систем (каолинит-бёмит, каолинит-шамозит, бёмит-гипсбит, бёмит-шамозит) и некоторых трехкомпонентных (бёмит-каолинит-гипсбит), но приводит к значительным ошибкам (более ± 2 абс. процентов) - в системе каолинит-бёмит-шамозит, если все перечисленные фазы присутствуют примерно в равных количествах.

В образцах природных бокситов, помимо перечисленных минералов, всегда присутствуют фазы, содержащие алюминий, кремний, железо. В этом случае количественное определение фазового состава по предлагаемым графикам и соотношениям дает хорошие результаты, если общее содержание примесей этих фаз в пробе не превышает 10% (чувствительность метода ИК-спектроскопии к обнаружению указанных примесей составляет 5-10%). При более высоком содержании примесных фаз приведенными выше графиками и расчетами воспользоваться нельзя вследствие совпадения полос поглощения примесных фаз с полосами поглощения основных бокситовых минералов.

Для идентификации и определения количества таких примесей можно предложить метод их определения по ИК-спектрам образцов, предварительно подвергшихся нагреванию до 550° или 600°C. В этом случае удаляются гидроксильные группы из диаспора, бёмита, гипсбита, а минералы превращаются в фазы

Al_2O_3 , что позволяет обнаружить и диагностировать

силикаты и окислы железа, полосы поглощения которых ранее перекрывались с полосами поглощения OH и $Al-OH$, гидроксидов алюминия. Так, например, нагревание до 300°C позволяет отдельно определять диаспор и гетит.

Выявление фаз в некоторых случаях становится значительно проще после предварительной обработки образцов соляной кислотой или щелочью. Однако определение содержания этих фаз в образце после такой обработки становится затруднительным, т.к. растворение компонентов, составляющих структуру минерала, неравномерно, в результате чего получаются минералы дефектной структуры, полосы поглощения которых могут смещаться или иметь другой коэффициент поглощения по сравнению с исходным минералом. В связи с этим для изучения изменения состава проб при селективном растворении их минеральных компонентов, т.е. выявления характера относительного растворения фаз в кислой или щелочной среде, был использован несколько иной метод: соотношение интенсивностей полос поглощения на каждом из этапов обработки проб находили для тех фаз, взаимную растворимость которых определяли. Даже в том случае, когда при растворении какой-либо минерал претерпевал определенные превращения (например, шамозит переходил в

$SiO_2 \cdot H_2O$), изменения отношения интенсивностей полос исходных фаз характеризовали процесс взаимного растворения, хотя определить абсолютное содержание каждой фазы в образовавшейся смеси по-прежнему было невозможно. Например, в исходном образце были обнаружены бёмит, шамозит, каолинит и по имеющимся графикам и формулам определены содержания фаз: 50% бёмита, 40% шамозита, 10% каолинита. В образце, подвергнутом обработке соляной кислотой, помимо этого была обнаружена смесь бёмита, $SiO_2 \cdot H_2O$ (каркаса шамозита), каолинита, "дефектного" каолинита (т.е. фазы каолинита с расширенными полосами поглощения), незначительного количества шамозита, гематита, диаспора. Содержание диаспора, ранее обнаруживаемого в незначительном количестве, увеличилось в результате растворения некоторых фаз, и его полосы уже можно было обнаружить в ИК-спектре образца. По-видимому, эти

же рассуждения применимы и к гематиту, который, кроме того, мог образоваться и в процессе взаимодействия шамозита с соляной кислотой. Таким образом, обработка кислотой образца, который по ИК-спектру определен как преимущественно трехфазный, привела к тому, что в его ИК-спектре были обнаружены полосы поглощения семи фаз. Количественную характеристику в этом случае получают путем определения выноса отдельных элементов химическим анализом. Таким образом, растворение каолинита по отношению к бёмиту определялось по изменению интенсивностей полос исходных минералов без учета изменения коэффициентов поглощения полос каолинита в процессе его растворения. Затем определяли растворение шамозита относительно бёмита — по изменению отношения интенсивностей полос поглощения, найденному для исходных минералов. Следующим этапом было определение растворения каолинита по отношению к сумме бёмита и вновь образовавшейся фазы $SiO_2 \cdot H_2O$, в результате чего определяли растворение вновь образовавшейся из шамозита фазы и т.д. (рис. 31). Если в образце присутствовал бёмит, то определяли относительную растворимость всех обнаруженных фаз по сравнению с бёмитом. Естественно, что в том случае, когда бёмит растворялся интенсивнее, чем исследуемая фаза, отношение интенсивности полос этой фазы к интенсивности бёмита возрастало.

Результаты определения растворимости различных фаз по отношению к бёмиту нанесены на график выноса элементов по данным химического анализа.

Ниже приводится описание ИК-спектров различных минералов бокситов, полученных впервые авторами или заимствованных из литературных источников (рис. 32).

ИК-спектры бёмита $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ в области $3600-400\text{ см}^{-1}$ приведены в работах нескольких авторов (Колесова, 1962; Рудницкая, 1967; Abrams, 1969; White, 1964; Wickersheim, 1965), исследовавших в основном характер водородной связи в этом минерале. По данным различных авторов, положение полос поглощения бёмитов незначительно различается, что может быть связано как с неодинаковыми

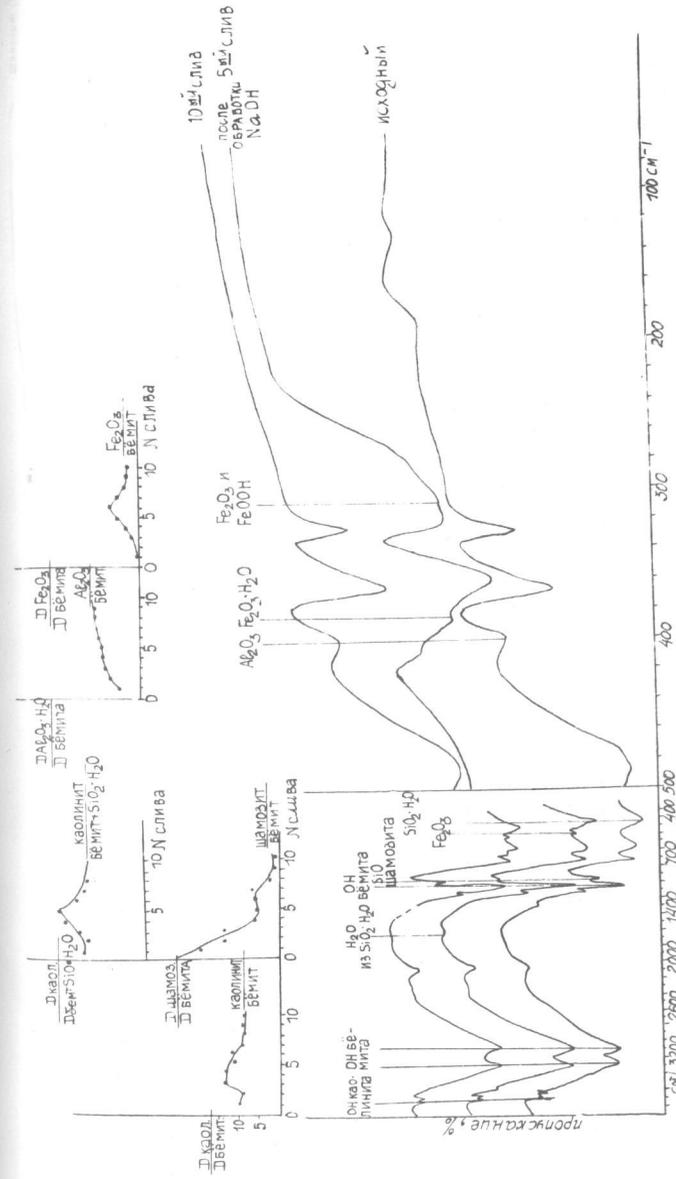


Рис. 31. Схема изучения процесса селективного растворения минералов по ИК-спектрам поглощения.

техническими характеристиками применяемых спектрофотометров, так и с характером исследованных минералов. Так, например, при получении ИК-спектров ~ 70 бёмитсодержащих образцов КМА и Северной Онеги нами обнаружено, что положение полос поглощения бёмитов этих месторождений несколько различается, но в основном совпадает с приведенными в литературе (литературные данные указаны в скобках): полосы поглощения (в см^{-1}): 3285-3300 (3300-3246); 3285-3190 (3190-3180); 1180-1160 (1160-1145); 1070 (1060-1074); 740 (735-750) - соответствуют валентным и деформационным колебаниям OH. В ИК-спектрах синтетических бёмитов, полученных в различных условиях, положение этих полос изменяется более существенно - от 3085 до 3330и от 3270 до 3583 см^{-1} . Полосы поглощения 610-650 (606-630); 470-510 (470-520 и 498); 370-364 (360) и 326 см^{-1} - соответствуют валентным и деформационным колебаниям Al-OH; Al-O и HO-Al-OH, O-Al-O.

Сопоставление положения полос поглощения, приведенных в литературных источниках и полученных в ВИССе, показывает, что наибольшие расхождения наблюдаются в области валентных колебаний OH (3300 см^{-1}) и Al(OOH)₆ (470-650 см^{-1}). Возможно, что при определении положения полос поглощения Al(OOH)₆ бёмита допускается значительная ошибка из-за наложения полос поглощения механических примесей - неидентифицированных, в основном тонкодисперсных фаз (рентгенодифрактометрический метод не обнаруживает различий, обнаруживаемых ИК-спектроскопией). Представляет интерес сопоставление полос поглощения бёмита Северной Онеги с полосами синтетического бёмита, полученного путем гидротермального синтеза из гиббсита (при 280 и 300^оС) и из аморфной фазы Al₂O₃ + H₂O (Колесова, 1962). Положение полос Al(OOH)₆ в синтетических бёмитах очень устойчиво, отличается от приведенных для природных минералов и значительно ближе к полосам поглощения бёмитов Северной Онеги - 650-630; 510-520 см^{-1} . Синтетические бёмиты - 630; 498-520 см^{-1} .

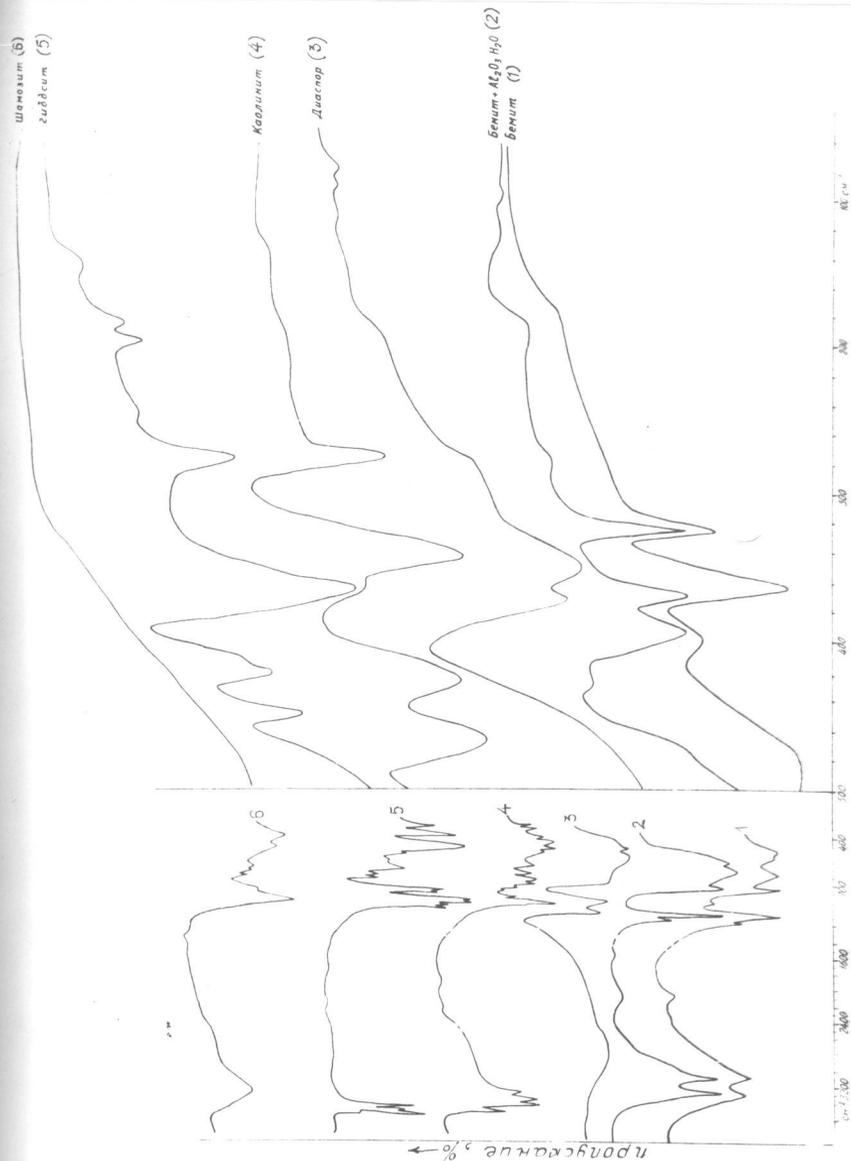


Рис. 52. ИК-спектры поглощения некоторых минералов.

Таким образом, обнаруженные нами различия в ИК-спектрах разных бёмитов могут быть отнесены как к различиям в структуре самих бёмитов (изменению расстояний Al-O в цепочках и слоях его структуры), так и к примесям неидентифицированных рентгеноаморфных фаз. Различия в структуре бёмитов также не фиксируются рентгенодифракционным анализом. Химический состав фазы преимущественно алюминиевый. Особенности состава и свойств "различных" бёмитов (или смеси бёмита с тонкодисперсными фазами) будут приведены ниже.

Изучение термического разложения синтетического бёмита (Колесова, 1962, Abrams, 1969), Рудницкая, Зиборова 1967, и др.) показало, что бёмит содержит избыточную воду, находящуюся между слоями бёмитовой решетки. Перестройка бёмитовой решетки происходит при нагревании в вакууме при температуре выше 360°C.

ИК-спектры гиббсита ($Al(OH)_3$), согласно литературным данным (Рудницкая и др., 1967) и наблюдениям, полученным в ВИМСе, отличаются устойчивостью положения полос поглощения гиббсита. Полосы поглощения 3625, 3540, 3470, 3385, 1020, 970 cm^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям OH, 6 полос в области 800-500 cm^{-1} - валентным колебаниям $Al(OH)_6$, 6 полос в области 450-180 cm^{-1} - деформационным колебаниям HO-Al-OH.

ИК-спектры диаспора ($Al_2O_3 \cdot H_2O$). По литературным данным (Колесова, 1962), в области 4000-400 cm^{-1} (для диаспора Урала и синтетического) и по данным, полученным в ВИМСе, в области 4000-60 cm^{-1} (для диаспора Чукотки) положение полос поглощения (в cm^{-1}) незначительно различается - 2995-3005; 2927-2900; 2125-2080; 1990-1975; 1064-1077; 963-980 и соответствует валентным и деформационным колебаниям OH; в области 759; 688-703; 597-600; 564-575; 525; 494-466; 390; 360 cm^{-1} - валентным и деформационным колебаниям $Al(OOH)_6$.

ИК-спектры фазы Al_2O_3 , полученные различными исследователями (Болдырев, Поваренных, 1968, Волынец и др., 1969, Hafner, 1961), существенно различаются. Вероятно, это вызвано различной чистотой исследованного минерала. Наиболее чистый корунд дает следующие полосы поглощения: 788; 635; 600; 455 cm^{-1} .

ИК-спектры $\gamma-Al_2O_3$ характеризуются полосами поглощения 820, 750, 590 cm^{-1} .

ИК-спектры шамозита $Fe_4(Fe, Al)_2[(Si, Al)_2Si_2O_{10}](OH)_8$. Литературных данных об ИК-спектрах шамозитов нет. Исследованиями, впервые проведенными в ВИМСе, установлено, что шамозиты имеют полосы поглощения: 3390 cm^{-1} (шир. 342 cm^{-1} , пл.), соответствующие валентным колебаниям OH; 1010; 980 cm^{-1} (пл.) - валентным колебаниям Si-O-Si; 910 cm^{-1} (пл.) - валентным колебаниям H(O)Al; 810; 790; 730 cm^{-1} - деформационным колебаниям Si-O-Si и Si-O-Al (Al из тетраэдра); 575; 535 cm^{-1} - деформационным колебаниям Si-O-Al [Fe?]; (Al из октаэдра); 455-475 cm^{-1} - деформационным колебаниям Si-O-Fe²⁺; 280; 180; 155 cm^{-1} - валентным и деформационным колебаниям Fe²⁺-O₆; 400; 360 cm^{-1} - деформационным колебаниям (H)O-Al-O(H).

ИК-спектры исследованных шамозитов КМА и Урала несколько различаются в области колебаний 475-575 cm^{-1} , что, по-видимому, соответствует двум различным по сингонии кристаллическим решеткам шамозита. В данном случае это подтверждается рентгенодифрактометрическими исследованиями.

ИК-спектры каолинита $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$. Характер и расположение гидроокислов в структуре каолинита по ИК-спектрам поглощения исследовались неоднократно. Ориентации OH в каолините посвящена работа Сerratosa и др. авторов (Serratosa, 1962). ИК-спектры продуктов дегидратации каолинита приведены в статье Д.К.Архипенко (1961); поведение OH и H₂O в каолините при повышенной (до 300°C) температуре рассмотрено Е.Г.Куковским и др. (1969). По данным перечисленных авторов, в каолините, помимо гидроокислов, может содержаться вода в форме H₂O.

Вода в форме H₂O в количестве 2% удаляется в процессе обезвоживания каолинита, при температуре ~300°C. Полосы поглощения каолинита находятся в следующих областях (в cm^{-1}): 3690; 3625; 910 - валентные и деформационные колебания OH; 1090; 1040; 1105; 1005 - валентные колебания SiO₄, связанных в кольца, т.е. Si-O-Si; 780; 740 - деформационные колебания Si-O-Si и Si-O-Al;

540 - валентные колебания $Al-OH$ и $Si-O-Al$ (Al в октаэдре); 470, 430 - деформационные колебания $O-Si-O$ в тетраэдре SiO_4 - на них частично накладываются полосы деформационных колебаний $(H)O-Al-O(H)$; 345 и на ее плечах - 364, 338, 322 - деформационные колебания $(H)O-Al-O(H)$; 278, 195, 180 - эти полосы в основном перекрываются аналогичными полосами бёмита.

ИК-спектры диккита $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$.

По литературным (Е.Г. Куковский и др., 1969, Ramprich, 1964) и полученным в ВИССе результатам, в ИК-спектре диккита наблюдаются следующие полосы поглощения (в cm^{-1}): 3705±5, 3620±15, 920 - валентные и деформационные колебания OH .

В процессе нагревания диккита до 300°C соотношения интенсивностей этих полос изменяются. Валентные колебания SiO_4 , связанных между собой, т.е. $Si-O-Si$ и $Si-O$, - 1010; 1045; 1090; 1130; деформационные колебания $Si-O-Si$ и $Si-O-Al$ - 800, 770; валентные колебания $Al(OH) - 535$; деформационные колебания SiO_4 - 75, 425, 408; 366, 330, 276, 236, 195, 120; деформационные колебания $(H)O-Al-O(H)$ - 366, 330, 276, 236, 195, 120. Таким образом, положение полос поглощения диккита и каолинита существенно различается только в области 408 и 330-250 cm^{-1} , поэтому их диагностика в образцах, содержащих оба эти минерала, часто затруднительна.

ИК-спектры гетита $FeOOH$ характеризуются следующими полосами поглощения Whitw., 1964, Kostov, 1967): 301 (оч. шир.), 970, 895, 800, 730 cm^{-1} - валентные и деформационные колебания OH и $Fe - (OH)$; 675, 635 cm^{-1} - валентные колебания $FeOH$; 453, 400, 360 cm^{-1} - валентные колебания $Fe-O-Fe$ (связи внутри и между цепочками октаэдров); 270 cm^{-1} - деформационные колебания $O-Fe-O$.

ИК-спектр лепидокрокита $FeOOH$ (Whit, 1964) имеет полосы поглощения (в cm^{-1}): 2857, 1145, 1013, 881, 738 - соответствующие валентным и деформационным колебаниям OH и $H-O-Fe$; 465-550 (оч. шир) - колебания FeO и $Fe(OH)$. При нагревании до ~ 350°C

лепидокрокит переходит через фазу маггемита (250-340°) в смесь гематита и β -гематита.

ИК-спектр гематита Fe_2O_3 (Болдырев, Поверенных, 1968) характеризуется следующими полосами поглощения (в cm^{-1}): 650, 460 - относящимися к валентным колебаниям $Fe-O-Fe$; 380, 350, 306, 24 - к деформационным колебаниям $O-Fe-O$ (возможно, при 350 cm^{-1} валентные колебания $Fe-O-Fe$). ИК-спектр β -гематита имеет полосы поглощения 540, 445; 395; 305, 232; 180 cm^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям FeO .

ИК-спектры некоторых глинистых минералов - алюмосиликатов - приведены в работе Stubican and Ray, 1961. ИК-спектры шпинелей и хлоритов в других работах (Болдырев, Поваренных и др., 1968), Hafner, 1961).

К. С. Ершова

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МИНЕРАЛОВ

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) определяли по методу Больцмана-Биллитцера. Этот метод позволяет с достаточной точностью и из малых навесок определять ϵ минералов при условии, если ее значение не превышает 10.

Диэлектрическая проницаемость была определена для 30 образцов бокситов и выделенных из них фракций различного удельного веса. Однако интерпретация результатов определения ϵ для этих образцов оказалась в ряде случаев практически невозможной, так как из-за тонкодисперсного состояния, взаимного точнейшего прорастания и близости удельных весов основных минералов (бёмит, шамозит, каолинит) не удалось получать мономинеральные фракции. Фактически ϵ определялась для смеси минералов.

Тем не менее, была сделана попытка изучить изменения как естественных, так и прогретых до различных температур образцов: одного мономинерального образца шамозита (646-КМА), двух образцов бёмита с незначительной (~ 10%) примесью шамозита и каолинита и одного мономинерального (по рентгену) образца бёмита.

Как было показано ранее (Рожкова Е.В., Ершова К.С., Солнцева Л.С., Сидоренко Г.А., 1971), любое изменение в кристаллической структуре минерала при его нагревании сопровождается изменением ϵ . Переход исходного минерала в новое, менее водное или безводное кристаллическое состояние, вызывает повышение, а в аморфное состояние — понижение ϵ . Однако присутствие закисного железа в шамозитах или бёмитах (за счет примеси шамозита) затрудняет объяснение изменений ϵ этих минералов. Это обусловлено тем, что при нагревании шамозита до температуры 300°C двухвалентное железо (Fe^{2+}) окисляется до трехвалентного (Fe^{3+}), что сопровождается уменьшением элементарной ячейки (вследствие замены ионов большего радиуса Fe^{2+} на ионы меньшего радиуса). Число молекул, содержащих ионы Fe^{3+} , в единице объема увеличивается и ϵ возрастает. У шамозита ϵ становится значительно больше 10, у бёмита (с примесью шамозита) — около 10. Что касается мономинерального бёмита, то, как и следовало ожидать, при 500°C ϵ повышается благодаря образованию новой безводной кристаллической фазы $\gamma-Al_2O_3$.

Таким образом, при изучении руд данного типа методика определения ϵ по Больцману-Биллитцеру может иметь ограниченное применение.

Н. В. Добровольская

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МИНЕРАЛОВ

Измерение магнитной восприимчивости (χ) проводилось методом Фарадея на специальных магнитных весах чувствительностью $2 \cdot 10^{-4}$ г. Навеска для измерения 10–30 мг. Чувствительность метода 10^{-9} CGSM.

Способ измерения магнитной восприимчивости основан на линейном смещении испытуемого минерала в неоднородном магнитном поле. Силу, действующую на минерал, измеряют нулевым компенсационным методом путем уравнивания изучаемого образца минерала. Для этого используется взаимодействие постоянного магнетика с полем

специального соленоида, через который пропускается постоянный ток.

Величина тока, при которой весы возвращаются в нулевое положение, принимается за меру действующей на образец силы со стороны неоднородного магнитного поля. Установка дает возможность измерить наименьшую величину силы, действующей на образец, порядка 0,1 дин.

Измерение магнитной восприимчивости проводилось при комнатной температуре в полях с различным значением напряженности магнитного поля (H) — от 5500 до 15000 эрстед. Установление зависимости χ от (H) необходимо для выявления в минерале сильномагнитных неизоморфных примесей, присутствие которых приводит к изменениям величины восприимчивости образца при различной напряженности магнитного поля (характерный признак ферромагнитных веществ).

У диа- и парамагнитных минералов магнитная восприимчивость является величиной постоянной и не зависит от напряженности поля (H).

Зависимость χ от H обуславливается только неизоморфной примесью парамагнитных ионов. В основе этого лежат следующие предпосылки: у ферромагнитных веществ с увеличением напряженности магнитного поля магнитная восприимчивость уменьшается; в бесконечно больших полях будет получено истинное значение χ , определяющееся только диа- или парамагнетизмом и не зависящее от напряженности магнитного поля. Поскольку измерения магнитной восприимчивости вели в области полей средних значений (5500–15000 эрстед), истинное значение χ определяли путем экстраполяции по графику зависимости χ от I/H.

В. П. Быков, Л. С. Дубакина

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛОВ БОКСИТОВЫХ РУД НА РЕНТГЕНОВСКОМ МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ

Исследование состава и формы вхождения основных и примесных элементов в минералы бокситов проводилось на рентгеновском микроанализаторе с электронным зондом модели

УХА-ЗА, фирмы УЕОЛ (Япония). Проведение исследований на образцах подобного типа сопровождается рядом серьезных затруднений, к которым относятся следующие.

В большинстве случаев исследуемые образцы чрезвычайно неоднородны, зерна одного минерала пронизаны включениями других минералов, что очень затрудняет выбор мономинерального участка для исследования. Обычно до начала количественных исследований требовалось изучение большого числа образцов под оптическим микроскопом. Из этих образцов отбирались те, которые по визуальным данным принимались как наиболее однородные. После этого проводилось предварительное изучение выбранных образцов на микроанализаторе. К сожалению, лишь единичные из них более или менее отвечали требованиям, предъявляемым к образцам для количественных исследований. Так как мономинеральные участки образца были очень малы, исследование их состава обычным методом оказалось невозможным: образование нагара на поверхности образца мешало визуальной ориентации, а наибольшее перемещение зонда уже не позволяло исследовать первоначально выбранный участок поверхности. Поэтому нами был выбран метод "реперного элемента", сущность которого заключается в следующем: один спектрометр настраивается на количественный анализ элемента, наиболее характерного для изучаемого минерала, второй — последовательно на линии других присутствующих в нем элементов. Образец перемещается вдоль заданного направления и интенсивность записывается на ленте потенциометра. Определение содержания элементов и их корреляция производятся по интенсивности линий в участках с максимальной интенсивностью стандартного элемента. Если интенсивность линий каких-либо элементов мала, то определение их содержания таким способом затруднительно. В этом случае один канал также настраивается на линию стандартного элемента, а другой — последовательно на линии элементов с малым содержанием их в минерале. Под зонд подводят участки минерала с максимальной интенсивностью стандартного элемента (по данным предварительных исследований) и в этих точках измеряют интенсивность указанных линий. При проведении исследований минералов водного глинозема необходимо учитывать ряд спе-

цифических их особенностей, требующих соответствующих методических приемов.

Исследуемые минералы обладают слабой отражательной способностью, поэтому их изучение возможно только в проходящем свете. Это создает дополнительные трудности, так как баллам, обычно используемый для цементами породы при изготовлении шлифов, "горит" под электронным зондом, что приводит к нестабильности его положения. Исследование относительно тонких образцов может повлечь за собой неполное поглощение первичных электронов в зерне минерала, что также может отразиться на точности результатов. Так как бокситы очень плохо полируются, для получения достоверных данных необходим тщательный выбор хорошо подготовленных участков минерала.

Для предотвращения образования электростатического заряда, влияющего на стабильность положения электронного зонда, на поверхность образцов наносили тонкую пленку проводящего материала (обычно углерод или медь) толщиной порядка 100–200 Å. Во избежание локальных разрывов проводимости из-за разрывов проводящей пленки, обусловленных неровностями поверхности или многочисленными микропорами, ее напыление проводили в несколько заходов, при различных угловых положениях образца по отношению к потоку напыляемого материала. При этом учитывалось, что толщина напыляемого слоя не должна быть слишком большой, так как в противном случае будет затруднено визуальное наблюдение отдельных деталей и, кроме того, в этом слое может возникнуть существенное дополнительное поглощение электронов и рентгеновского излучения, что приведет к занижению содержания определяемых элементов.

К исследованиям приступали, когда убеждались, что при установке образца в микроанализаторе электронный зонд неподвижен.

В мировой литературе очень мало сообщений об исследованиях состава минералов, содержащих воду, с помощью рентгеновского микроанализатора с электронным зондом, а об исследованиях минералов группы бокситов, они, по имеющимся сведениям, вообще отсутствуют. По-видимому, это связано с

тем, что для количественного расчета состава минерала необходимо определение всех входящих в него элементов. Однако с помощью рентгеновского микроанализатора определение содержания воды невозможно. Для учета содержания воды приходится пользоваться данными других аналитических методов. Поскольку эти данные в основном относятся к валовому составу анализируемых проб, а не к мономинеральной фазе, такой учет содержания воды несколько уменьшает точность определения состава исследуемых минералов.

Исследование бокситов проводилось нами при напряжении 20 кв. В качестве эталонов были использованы либо чистые металлы (Al, Fe, Ti и др.) либо устойчивые соединения (O₂, CaF₂ и др.). Аналитическими линиями для всех элементов были выбраны как линии. При количественном определении состава исследуемых минералов относительные изменения параметров, полученных для образца и эталона, оценивали с помощью варианта метода теоретических поправок, разработанного Боровским И.Б. и Рыдником В.И. (1967) с применением способа гипотетического состава.

О. В. Щербак

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью изучения растворимости основных минеральных компонентов бокситов-бёмита и шамозита, а также выяснения возможных структурных их изменений и изменения состава осадка за счет накопления в нем наименее растворимых компонентов, первоначально предполагалось использовать только электродиализ, который, как известно (Рожкова, Серебрякова, 1957, Серебрякова, 1969), позволяет проводить опыты при любых значениях pH, в том числе близких к природным. Однако метод электродиализа обладает недостатком: процесс растворения минералов происходит очень медленно. Вследствие этого, на втором этапе исследования авторы, наряду с электродиализом, применили селективное растворение минералов, осуществ-

ляющееся обычно в значительно более жестких условиях (высокая кислотность или щелочность, нагревание в течение длительного времени и др.). В этом случае удавалось в довольно короткие сроки проследить за последовательным изменением минералов в процессе растворения в различных средах, за накоплением бёмита в наиболее чистой, освобожденной от шамозита, форме и др. Эти сведения позволили, как это будет видно из дальнейшего изложения, сделать определенные выводы о направленности процессов и характере возможных изменений упомянутых минералов в природных условиях.

Электродиализ проводился в трехкамерном электродиализаторе с объемом камер 250 см³, изготовленных из органического стекла, что необходимо при исследовании минеральных объектов, содержащих кремнезем. В качестве полупроницаемых перегородок на анодной и катодной сторонах применяли пергамент. При электродиализе использовали дважды перегнанную воду.

В большей части электродиализов в средней камере создавали слабокислую среду с pH 3,0-3,8 и лишь в одном (для шамозита, обр. № 646) pH средней камеры изменяли в ходе опыта до 11,5. Разгрузку средней камеры проводили только в конце электродиализа. pH анодной камеры обычно поддерживали в пределах 3,5-5,3, катодной - 8,0-9,5. Скорость потока боковой жидкости в анодной камере 80-150 мл/час, в катодной - 120-250 мл/час. Продолжительность каждого из контролируемых этапов электродиализа (слива) была выбрана примерно 1 час, количество этапов (сливов) 5-7. Общая продолжительность каждого электродиализа - до 28-40 рабочих дней. Навески проб изменялись от 1,0 до 5,0 г. Конкретные условия проведения электродиализов приведены в соответствующих таблицах.

Селективное растворение минералов глинозема проводилось в полиэтиленовых стаканах в 1н растворе соляной кислоты или щелочи при нагревании на кипящей водяной бане и перемешивании механической мешалкой (до 800 об/мин). Исходный объем растворов изменялся, в соответствии с навеской, от 70 до 200 мл при отношении T/Ж от 1:70 до 1:40. После каждого опыта

Фальтрат доводили до 250 мл. Каждую пробу обрабатывали новой порцией раствора последовательно от 6 до 17 раз через 1,5 или 3 часа. По истечении заданного времени равновесный раствор отделяли от осадка фильтрованием. Фальтрат вместе с промывными водами собирали в полиэтиленовую посуду и анализировали, а небольшое количество осадка (5–20 мг, в некоторых случаях до 80 мг, сухой вес), отбирали на ИК-спектроскопию.

По окончании эксперимента определяли вес сухого остатка, а последний подвергали химическому анализу на содержание основных элементов и исследованию другими методами. При подсчете баланса элементов учитывалось как их содержание в сухом остатке, так и среднее (расчетное) процентное содержание в навесках, отобранных на разных этапах и теряемых при фильтрации. Пересчет этот довольно трудоемок, но в принципе не представляет особого интереса, поэтому в работе не приводится. Следует отметить удовлетворительное совпадение результатов подсчета баланса элементов при тщательном учете механических потерь осадка. Приведенные в таблицах и представленные графически результаты электроанализов и селективного растворения сопоставлены с наблюдениями под микроскопом, данными ИК-спектроскопии и рентгеновского анализа.

*Е. В. Рожкова, К. С. Еручова, О. В. Щербак,
М. В. Соболева, Л. С. Солнцева*

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ

Образец 49. Яковлевское м-ние, скв. 24, глуб. 553 м. Фракция удельного веса $> 2,9 < 3,0$ (видимые пленки каолинита и шамозита предварительно сняты ультразвуковой обработкой).

Под микроскопом наблюдаются хорошо ограниченные, слегка окрашенные в розоватый цвет кристаллики бёмита ромбовидной и призматической формы, размером около 0,1 мм. Показатели преломления бёмита $n_d = 1,659$, $n_p = 1,646$.
 $n_d - n_p = 0,012 - 0,013$.

По данным ИК-спектроскопии и рентгеновского дифрактометрического анализа, содержание бёмита около 90%, шамозита около 10%, причем почти весь шамозит находится в виде включений в бёмите (рис. 33).

По данным химического анализа фракции (см. табл. 7), в ее состав входят элементы: Si, Ti, Al, Fe²⁺, Mg.

Исследования, проведенные на рентгеновском микроанализаторе, убедительно показывают, что Si, Ti, Al, Fe²⁺, Mg не входят в состав бёмита, а являются составными частями самостоятельных минеральных включений. На рис. 33 отчетливо виден характер распределения этих элементов. Аналогичный характер распределения (рис. 34) наблюдается и при сканировании электронного зонда на участке образца размером 75×75 мк.

При нагревании этой фракции (рис. 35) до 460° наблюдается постепенное изменение цвета от розоватого до коричневого

и незначительные потери в весе (1%), что обусловлено окислением железа шамота и одновременной его дегидратацией. Наибольшая потеря веса (11,5%) происходит при 500°, в основном за счет удаления гидроксильной воды бёмита.

Бёмит имеет $\varepsilon = 6,1$, после нагревания до 460° ε увеличивается до 6,4, а при 510° = 7,2.

В ИК-спектре фракции (рис. 36) после нагревания до 460° обнаружены полосы поглощения бёмита и "аморфного" шамота, содержащего воду в форме H₂O. После 510° в ИК-спектре обнаружены полосы поглощения γ -Al₂O₃ и водного "аморфного" шамота. Дальнейшее нагревание образца приводит к исчезновению полос поглощения H₂O.

После обработки данной фракции 10% соляной кислотой шамотит полностью растворяется и остаток представляет собой, по данным микроскопии и дифрактометрии, мономинеральный бёмит. Зерна бёмита под микроскопом стали более мутными по сравнению с исходным образцом, показатели преломления несколько понизились $n_d = 1,654$, $n_p = 1,642$.

При нагревании обработанного соляной кислотой бёмита потери веса отмечаются (см. рис. 35) начиная с 450° (0,5%), при 500° теряется 12,5%, при 550°, 600° и 700° - еще по 0,5%. Потери веса бёмита, обработанного кислотой, несколько больше, чем у бёмита в естественном состоянии. ε обработанного кислотой бёмита с 5,03 повышается при t = 500° до 5,6, что связано с удалением воды и переходом бёмита в безводную кристаллическую фазу γ -Al₂O₃.

Электродиализ проведен с фракцией удельного веса > 2,9 < 3,0, обработанной ультразвуком.

Результаты электродиализа (табл. 13, рис. 37) показывают, что при pH 3,0-3,7 из образца (за 7 сливов - 7,51 а-ч) извлекается (в % от исходного) кремнезема - 11,10, окиси железа - 4,258, глинозема - 0,426. Следует отметить, что, в отличие от кремнезема, растворение минералов железа и алюминия от слива к сливу происходит равномерно. Отношение кремнезема к двум другим окислам в растворах значительно выше, чем в исходном образце, отношение же глинозема к окиси железа - ниже.

Таблица 13

Результаты электродиализа образца 49 (фр. > 2,9 < 3,0, обработанная ультразвуком)

Окислы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	n.n.n.	Сумма	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
Вес. % в исх. пробе	3,31	0,59	72,0	7,15	14,04	96,89	0,046	0,463	10,10

Объемы р-ров 250 мл, pH 3,0 - 3,7. Навеска 2,0 г

№ сливов	Извлечено элементов										Отношение в растворах			
	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		Al ³⁺		SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃	
	мг	% от исх.	мг	% от исх.	мг	% от исх.	мг	экв.	мг	экв.	мг	экв.	мг	экв.
1	1,10	0,70	0,028	0,07	0,04	0,003	0,16	0,011	0,009	4,37	10,0	2,29		
2	1,09	1,08	0,036	0,87	0,608	0,033	1,00	0,070	0,059	1,08	1,24	1,15		
3	1,03	2,10	0,070	0,87	0,608	0,033	0,92	0,064	0,054	2,28	2,42	1,06		
4	1,10	0,50	0,017	1,13	0,790	0,042	1,07	0,075	0,053	0,47	0,44	0,95		
5	1,20	0,85	0,028	1,30	0,910	0,049	1,07	0,075	0,063	0,79	0,65	0,82		
6	0,99	0,90	0,030	0,87	0,608	0,033	0,92	0,064	0,054	0,98	1,03	1,05		
7	1,00	1,21	0,040	0,98	0,685	0,037	0,097	0,067	0,057	1,25	1,28	0,99		
Сумма	7,51	7,34	0,244	6,09	4,258	0,230	6,11	0,426	0,359	1,20	1,21	1,00		

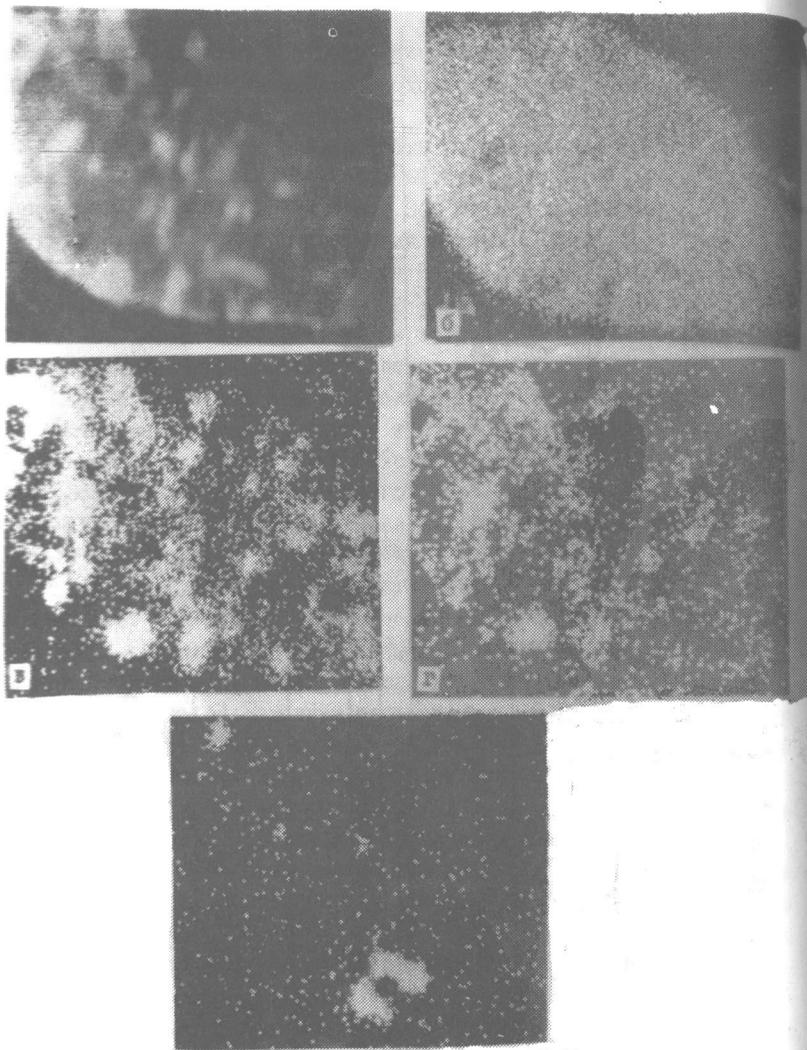


Рис. 33. Растровое изображение зерна бёмита из
обр. 49 (увел. 1200):

- а) в поглощенных электронах
- б) в рентгеновском излучении алюминия
- в) в рентгеновском излучении железа
- г) в рентгеновском излучении кремния
- д) в рентгеновском излучении титана.

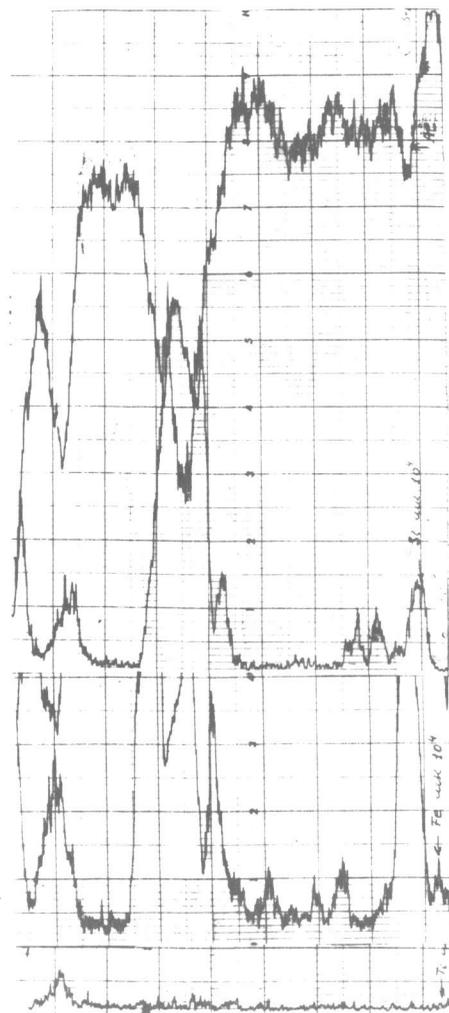


Рис. 34. Корреляционные кривые распределения алюминия
кремния, железа, титана.

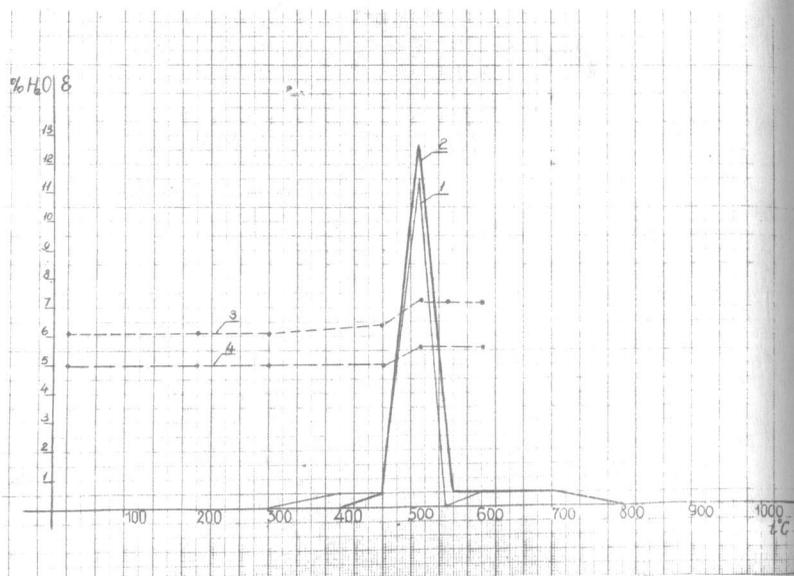


Рис. 35. Обр.49 Кривые потери веса и изменения ϵ
 Потери веса: 1- для фр. $> 2,9 < 3,0$; 2 - для
 фр. обработанной соляной кислотой.
 Изменение ϵ : 3 - фр. $> 2,9 < 3,0$; 4 -
 фр. обработанной соляной кислотой.

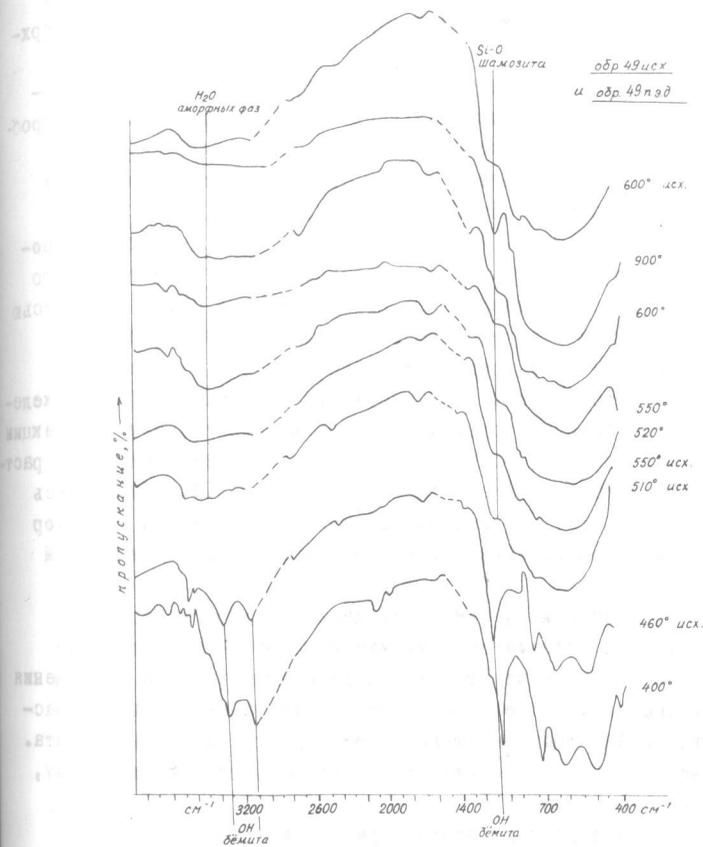


Рис. 36. Обр. 49 исх. и п.э.д. ИК-спектры поглощения фр.
 $> 2,9 < 3,0$ после нагревания до раз-
 личных температур.

Под микроскопом в сухом остатке (после прохождения 4,32 ампер-часа электричества) изменений в образце не наблюдается. После прохождения 7,51 а-ч обнаружена некоторая выщербленность (шероховатость) зерен бёмита, вероятно за счет растворения включений шамозита, содержащихся в поверхностном слое бёмита.

Селективному растворению подвергалась фракция с размером частиц < 4 мк, полученная в процессе отмывания дробленого образца в дистиллированной воде.

По данным рентгена и ИКС, фракция состоит из бёмита (10%), шамозита с примесью фазы типа Fe_2O_3 или $FeOOH$ (90%), и, вероятно, алюмосиликата (гидролюды); под микроскопом - в основном тонкодисперсное вещество светлосерого цвета, слабо действующее на поляризованный свет, с примесью мельчайших кристалликов бёмита призматической формы и единичных (в поле зрения микроскопа) зерен рутила.

Несмотря на то, что содержание кремнезема и окиси железа в этой фракции больше, а глинозема меньше, чем во фракции удельного веса 2,9-3,0 (табл. I4), общая закономерность растворения в НСl осталась та же: кремнезем (79,83%) - окись железа (26,73%) - глинозем (21,39%), равно как и характер изменения соотношения элементов в растворах и в исходной пробе.

По данным ИКС, уже после первого слива в образце уменьшается содержание шамозита и водной окиси алюминия (рис. 38). Каолинит становится дефектным (полосы поглощения расширяются). Общее количество каолинита несколько возрастает, однако составляет не более 30% от содержания бёмита. Кроме бёмита и каолинита, в осадке остается, по-видимому, лимонитовая фаза.

В I н. щелочи из этого образца (4 слива при 3-х - часовой обработке) извлекается преимущественно кремнезем (47,13%), а также очень небольшое количество глинозема (0,44%) и окиси железа (0,40%). По сравнению с кислотной обработкой, отношение кремнезема к другим окислам резко возрастает, отношение же глинозема к окиси железа близко к отношению в исходном образце.

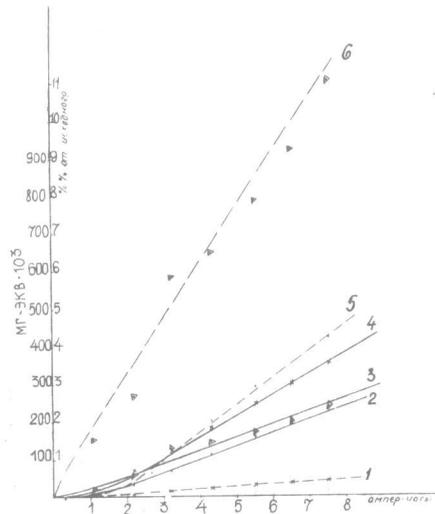


Рис. 37. Обр. 49. Переход элементов в раствор в процессе электролиза.

В % от исходного содерж: 1-Al₂O₃; 5-Fe₂O₃;
6 - SiO₂

В мг - эквивалентах: 2-Fe³⁺; 3 - SiO₃²⁻
4 - Al³⁺.

Спектр исх. пробы	Оксиды		Св. фазы		п.п.п. и др.		SiO ₂ / Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	п.п.п. и др.	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃
19,87	19,87	33,63	30,73	(30,32)	1,97	8,17	99,37	0,515	0,640	1,280

Нагрузка 1,0 г. Бремя обработки проб 3,0 часа

№ опр- тов	Извлечено элементно		Соотношение в растворе	
	SiO ₂ % от исх.	Al ₂ O ₃ % от исх.	Fe ₂ O ₃ % от исх.	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ % от исх.
17/1 17/2 17/3 17/4 Сумма	72,30	20,980	25,55	1,83
	2,89	0,298	0,98	1,92
	1,57	0,065	0,13	9,75
	1,56	0,14	0,07	12,27
155,85	82,62	21,39	1,90	1,01
18/1 18/2 18/3 18/4 Сумма	14,90	0,129	0,13	73,75
	13,90	0,40	0,22	124,97
	15,30	0,40	0,18	166,4
	3,63	0,40	0,14	14,25
98,03	1,70	0,44	54,80	71,30

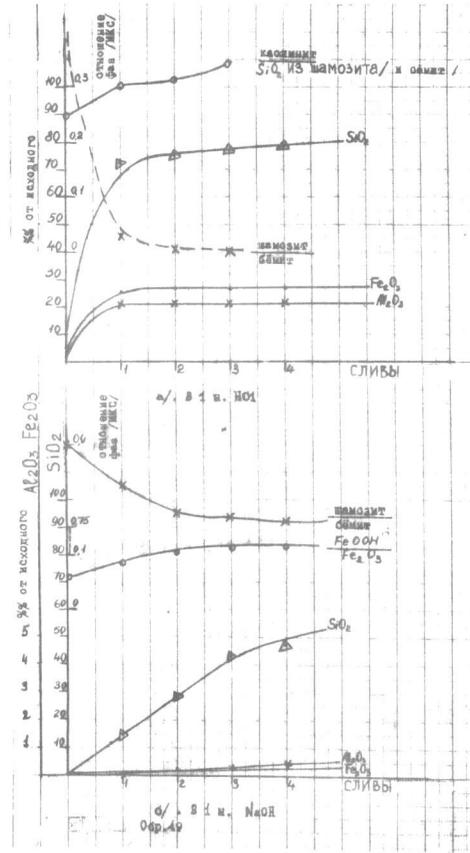


Рис. 38. Обр.49. Растворимость в кислоте (а) и щелочи (б) и изменение соотношения фаз.

В полном соответствии с результатами химического анализа, по данным ИКС, в результате обработки щелочью в осадке увеличивается содержание бёмита по сравнению с шамозитом и одновременно накаливается фаза типа $FeOOH$, возможно, с примесью кронштетита.

Образец 417. М-ние Шебекино, скв.1012, глуб.657,3м. Изучались две фракции удельного веса $< 3,1 > 3,05(1)$ и $< 3,06 > 2,9(2)$; химический анализ фракций приведен в табл. 15.

Исследования, проведенные на рентгеновском микроанализаторе, показывают, что в состав бёмита из этого образца входит только Al , а другие элементы - Si, Ti, Fe, Mg являются составными частями самостоятельных минеральных включений (рис. 39,40).

Под микроскопом фракция 1 состоит на 85-90% из хорошо окристаллизованных зерен бёмита ромбовидной, реже призматической формы. Зерна бёмита, как правило, переполнены включениями шамозита, лейкоксена, гидроксидов железа. Водянопрозрачные кристаллы бёмита встречаются редко. Показатели преломления этого бёмита: $n_d - 1,660$; $n_r - 1,637$; $n_d - n_r = 0,023$. Кроме бёмита, эта фракция содержит выделения шамозита (10-15%), незначительные количества лейкоксена, гематита и гидрогетита. Соотношения минеральных компонентов во фракции подтверждаются данными дифрактометрии. Показатель преломления шамозита $n = 1,640$.

Фракция 2 ($< 3,05 > 2,9$) отличается от фракции 1 ($> 3,05 < 3,1$) по количественному соотношению бёмита (~80%) и шамозита (~20%). Зерна бёмита в этой фракции содержат много включений шамозита. Около 50% зерен бёмита представлены корродированными обломками ромбовидных форм.

По ИК-спектру, фракция 1 характеризуется полосами поглощения бёмита (~80%) и шамозита (~20%). После нагревания фракции до 510° отмечаются полосы поглощения "аморфного" шамозита и кристаллической фазы Al_2O_3 , которая на дебаеграмме соответствует $\gamma-Al_2O_3$. Во фракции 2, помимо полос поглощения основных минералов бёмита и шамозита (70:20), была обнаружена фаза $SiO_2 \cdot nH_2O$ (~10%).

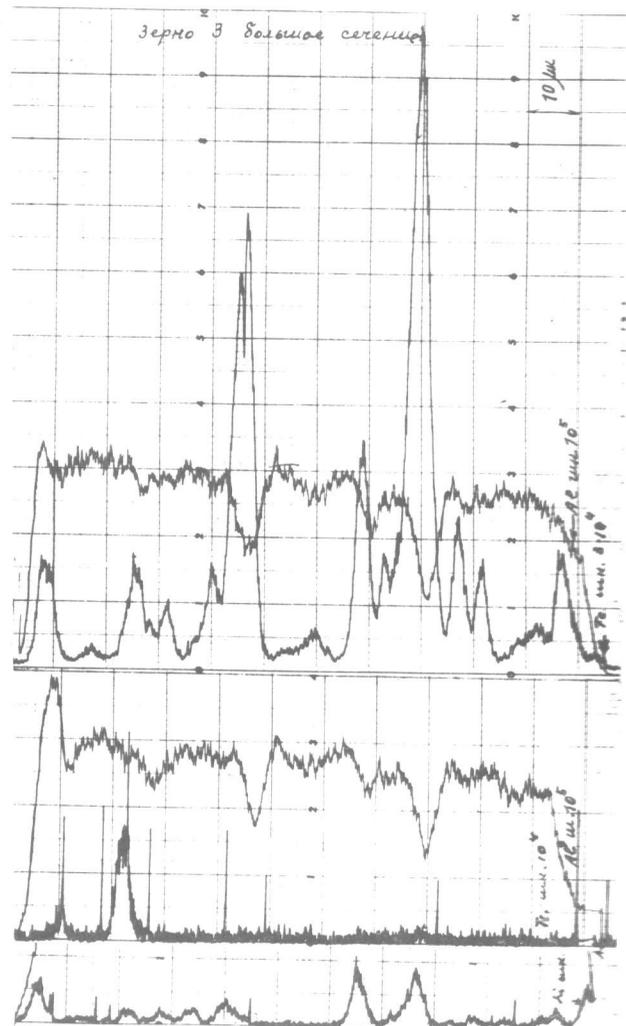


Рис. 39. Корреляционные кривые распределения алюминия, кремния, железа, титана.

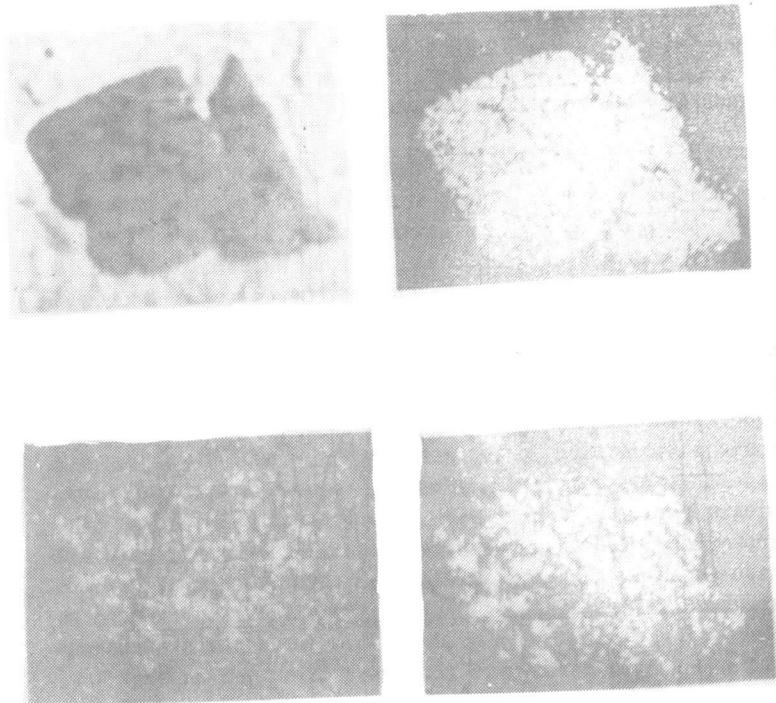


Рис. 40

Растровое изображение зерна бёмита с шамозитом из
обр.402 (ув. 1200):

- а) в поглощенных электронах,
- б) в рентгеновском излучении алюминия,
- в) в рентгеновском излучении железа,
- г) в рентгеновском излучении кремния.

При нагревании до 510° интенсивность полос поглощения бёмита уменьшается по сравнению с исходным образцом и фиксируются полосы водного "аморфного" шамозита и "аморфной" фазы Al_2O_3 .

При дальнейшем нагревании до $550-600^{\circ}C$ наблюдается полное исчезновение полос бёмита (рис. 41).

Обращает на себя внимание различное поведение вещества во фракциях при нагревании (рис. 42). Наиболее существенное различие наблюдается при температурах 500 и 550° . Если фракция I теряет при $500^{\circ}C$ 10% веса, а при $550^{\circ}C$ 1%, то фракция 2 теряет при $500^{\circ}C$ - 6%, а при $550^{\circ}C$ 4% веса.

Такое поведение вещества при нагревании, по-видимому, обусловлено присутствием в более легкой (2) фракции $SiO_2 \cdot nH_2O$. Вероятно, SiO_2 задерживает обезвоживание бёмита и оно происходит при более высокой температуре, чем у бёмита фракции I.

Как это следует из табл. 15, при обработке фракции I соляной кислотой (10 опытов по 1,5 ч каждый) общий вынос элементов в раствор (в % от исходного) составляет:

SiO_2 - 63,7, Al_2O_3 - 1,79 и Fe_2O_3 - 85,3. Таким образом, из этой фракции в данных условиях преимущественно извлекается железо (в 1,35 раза больше, чем SiO_2 и в 48 раз больше, чем Al_2O_3), затем SiO_2 (в 35 раз больше, чем Al_2O_3) и в сравнительно небольшом количестве глинозем.

Полученные результаты хорошо совпадают с данными ИК-спектров (рис. 43), показывающими, что при кислотной обработке в первую очередь растворяется железо шамозита, затем кремнезем и глинозем. Наряду с этим осуществляется интенсивное растворение кремнезема из водной его фазы.

При обработке I в растворе щелочи (17 опытов по 1,5 часа) общий вынос элементов из этого образца составляет (%): SiO_2 - 33,9, Al_2O_3 - 0,917, Fe_2O_3 - 2,4. Таким образом, в условиях опыта в раствор переходит преимущественно кремнезем, затем железо и глинозем.

Данные ИК-спектроскопии, как и полученные при селективном растворении, позволяют считать, что в раствор в этих условиях переходят преимущественно, по сравнению с другими компонентами, "свободная" кремнекислота и кремнезем шамозита, затем окись железа и глинозем.

Таблица 15
Результаты селективного растворения образца № 417 (фр.2)

Оксиды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	п.п.п.	Сумма	SiO ₂ Al ₂ O ₃	SiO ₂ Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
вес. % в исх. пробе	7,79	68,57	12,15	1,28	13,61	98,35	0,122	0,64	5,24

Навеска 2,0 г Время обработки проб 1,5 часа

№ № опы- тов	Извлечено элементов						Отношение в растворах		
	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		SiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
	мг.	% от исх.	мг.	% от исх.	мг.	% от исх.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	Реагент - In HCl								
3/1	76,75	49,30	14,50	1,450	198,50	81,70	5,29	0,39	0,07
3/2	3,75	2,41	4,25	0,334	6,50	2,67	0,88	0,58	0,66
3/3	1,60	1,03	1,57	0,124	1,80	0,58	1,02	1,23	1,21
3/4	1,82	1,17	0,63	0,050	0,37	0,15	2,89	4,92	1,70
3/5	1,88	1,22	0,67	0,052	0,38	0,16	2,80	4,95	1,76
3/5	1,68	1,08	0,40	0,031	0,25	0,10	42,0	6,72	1,60
3/7	2,60	1,67	0,25	0,020	0,18	0,07	10,4	14,4	1,30
3/8	3,15	2,02	0,08	0,006	0,35	0,14	39,4	9,00	0,23
3/9	2,70	1,74	0,20	0,016	1,70	0,70	13,5	1,59	0,18
3/10	3,15	2,02	0,25	0,020	0,14	0,06	12,6	22,5	1,78
ВСЕГО	99,08	63,70	23,80	1,794	209,67	86,30	4,16	0,47	0,11
	Реагент - In NaOH								
4/1	10,75	6,88	0,33	0,026	0,63	0,26	32,40	17,00	0,52
4/2	5,00	3,22	0,47	0,037	0,57	0,23	10,60	8,78	0,83
4/3	3,00	1,98	0,30	0,023	0,50	0,20	10,00	6,00	0,60
4/4	1,88	1,21	0,43	0,034	0,20	0,08	4,37	9,40	2,15
4/5	2,07	1,33	0,60	0,047	0,50	0,20	3,45	4,14	1,20
4/6	2,20	1,42	0,62	0,049	0,45	0,19	3,55	4,88	1,37
4/7	2,60	1,67	1,23	0,097	0,14	0,06	2,11	18,50	8,80
4/8	2,18	1,40	1,65	0,130	0,32	0,13	1,32	6,81	5,15
4/9	3,00	1,88	0,53	0,041	0,28	0,12	5,66	10,70	1,89
4/10	2,85	1,88	2,25	0,177	0,28	0,12	1,26	10,10	8,04
4/11	3,00	1,98	0,62	0,051	0,40	0,16	4,84	7,50	1,55
4/12	3,15	2,02	0,50	0,040	0,30	0,12	6,30	10,50	1,66
4/13	1,60	1,08	0,50	0,040	0,30	0,12	3,20	5,33	1,66
4/14	1,60	1,08	0,50	0,040	0,27	0,11	3,20	5,92	1,85
4/15	2,37	1,84	0,48	0,038	0,32	0,13	6,00	8,95	1,50
4/16	2,37	1,84	0,48	0,038	0,32	0,13	6,00	9,60	1,38
4/17	2,30	1,48	0,27	0,021	0,38	0,16	8,50	6,05	0,71
Сумма	52,78	33,90	11,68	0,917	5,84	2,40	4,52	9,05	2,00

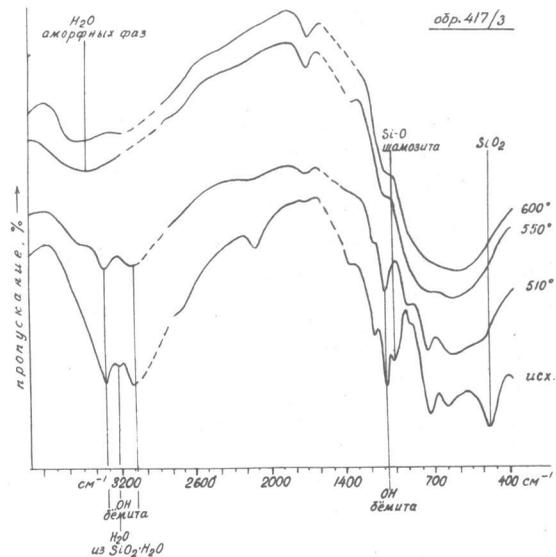


Рис. 41. ИК-спектры поглощения обр.417, прогретого до различных температур

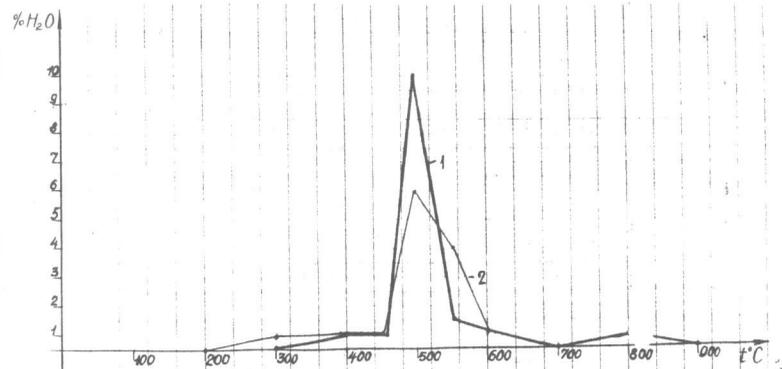


Рис. 42. Обр.47. Кривые потери веса: 1- фр.1; 2- фр.2.

Сопоставление данных по изучению растворимости образца 417 в Hn растворах соляной кислоты и щелочи показывает, что в обоих случаях глинозем является наименее подвижным несмотря на то, что его содержание в исходном образце во много раз превышает содержание других компонентов. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что растворимый глинозем является преимущественно шамозитовым, а последний является наименее устойчивым минералом в данной фракции.

Образец 34. м-ние Яковлевское, скв. 69, глуб. 593,8 м. Изучались фракция удельного веса $> 2,9 < 3,0$, предварительно обработанная соляной кислотой с целью удаления шамозита и гидроокислов железа.

Под микроскопом во фракции наблюдаются в основном агрегатные выделения бёмита, изредка встречаются плоские зерна (ромбовидной формы) почти воднопрозрачного бёмита с показателями преломления $n_d - 1,664$, $n_p - 1,640$, $n_d - n_p = 0,024$, незначительное количество (до 10%) слегка окрашенного гидроокислами железа в красноватый цвет каолинита с показателями преломления $n = 1,560 - 1,562$ (двупреломление порядка $0,002$). Содержание гидроокислов железа не превышает 1%.

По данным рентгеновской дифрактометрии, фракция состоит на 80% из бёмита и на 20% из каолинита. По данным ИК-спектрокопии, состав фракции (%): бёмит (~ 80), каолинит (~ 10) и фаза водной окиси кремния (~ 10), оставшейся после растворения шамозита в HCl.

Потери веса (рис. 44) при нагревании этой фракции отмечаются уже со 100°C (0,5%), ε при этом не изменяется (8,9). При 460° происходит дальнейшее уменьшение веса (1,5%), что сопровождается изменением цвета порошка, обусловленным переходом закисной формы железа в окисную, и увеличением ε (до 9,5). На дебаеграмме при этом отмечаются лишь полосы бёмита. Наибольшая потеря в весе (10,5%) происходит при 500° , ε повышается при этом до 11,5 вследствие продолжающегося окисления железа и образования новой кристаллической фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На дебаеграмме - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и анатаз. Дальнейшее нагревание сопровождается незначитель-

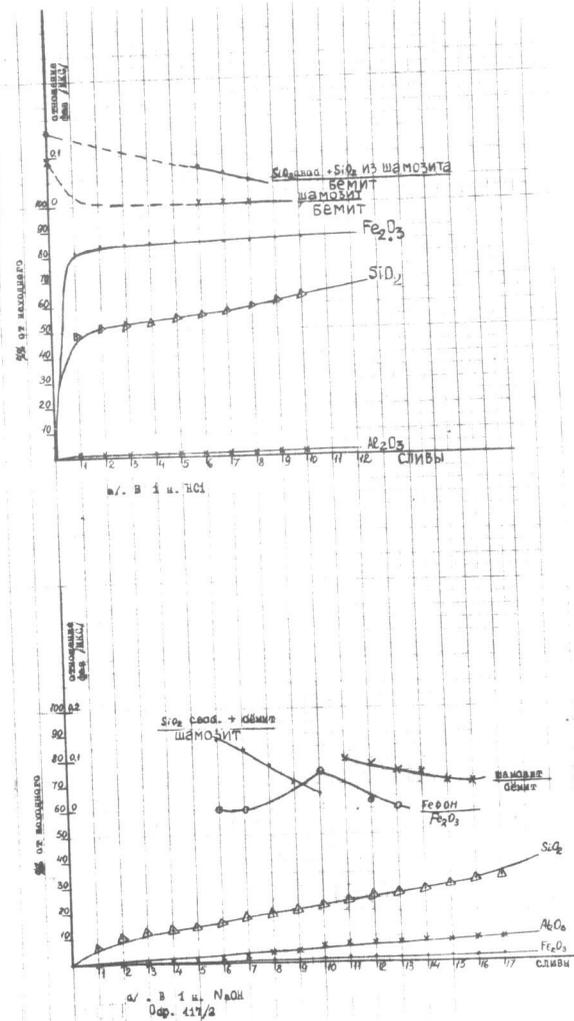


Рис. 43. Обр. 417. Растворимость в кислоте (а) и щелочи (б) и изменение соотношения фаз (по данным ИК)

ными потерями в весе при неизменном составе. При 1000° фиксируются δAl_2O_3 , гематит и следы анатаза.

ИК-спектр (рис. 45) характеризуется полосами поглощения, относящимися к бёмиту, каолиниту, и незначительному количеству $SiO_2 \cdot nH_2O$, оставшемуся после растворения шамозита в соляной кислоте. После нагревания до 460° полосы поглощения OH каолинита изменяются - расширяются и уменьшаются по интенсивности сравнительно с полосами поглощения OH бёмита (и H_2O из $SiO_2 \cdot nH_2O$). Проверено, что обезвоживание идет за счет каолинита. После нагревания до 500°С на ИК-спектре фиксируются линии метакаолинита и фазы водной окиси алюминия. При дальнейшем нагревании до 800°С интенсивность полос поглощения H_2O постепенно уменьшается.

Результаты электролиза фракции 2,9-3,0 (после обработки в 10% HCl), приведенные в табл. 16 и на рис. 46, показывают, что в слабокислой среде растворение в целом небольшое, проходит с преимущественным (в % от исходного содержания) извлечением окиси железа (2,41) и кремнезема (1,23) при исключительно небольшом извлечении глинозема (0,079). По сливам извлечение осуществляется равномерно. Соотношение окислов в растворах значительно отличается от такового в исходном образце. Отношение кремнезема к глинозему больше примерно в 10-18 раз, отношение же глинозема к окиси железа почти в 26 раз меньше. Таким образом, какой-либо пропорциональности извлекаемых компонентов отметить нельзя.

В пересчете на мг-эквиваленты, алюминий лишь несколько опережает железо и кремний - 0,168-0,149 и 0,128 мг-эквивалентов соответственно.

Сопоставление этих данных свидетельствует о том, что объект исследования представлен смесью минералов, и что подобная равномерность перехода в раствор не может быть обусловлена растворением лишь одного из них.

Под микроскопом после 3-го слива наблюдается значительное уменьшение количества окислов железа, зерна бёмита становятся более светлыми и прозрачными, отчетливее проступает

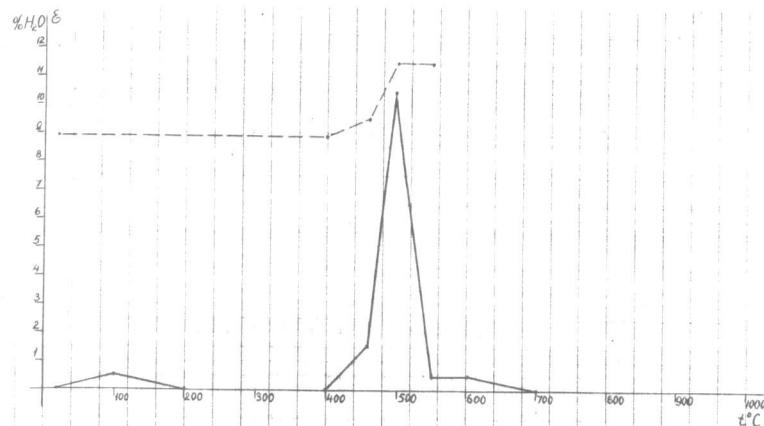


Рис. 44. Кривые потери веса (-) и изменения ϵ (- - - -)

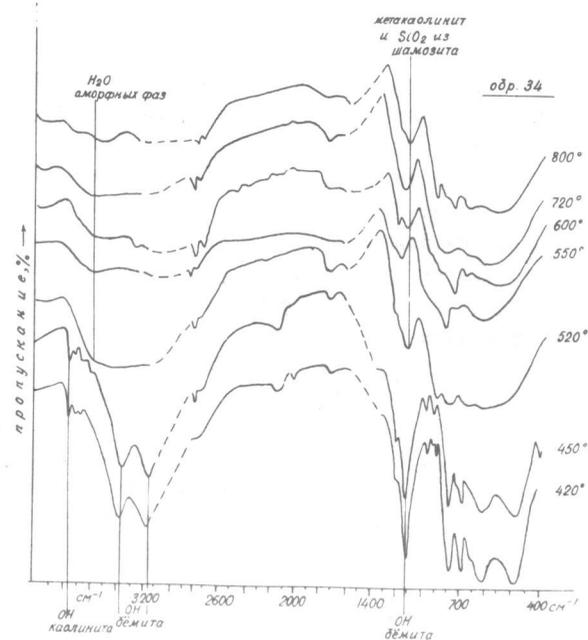


Рис. 45. ИК-спектры поглощения фр. > 2,9 < 3,0 (обр.34) после нагревания до различных температур

агрегативность бёмитовых выделений. Наблюдается также уменьшение шамозитовых оторочек вокруг некоторых крупных бёмитовых зерен. После окончания электролиза в сухом остатке новых видимых изменений не обнаружено.

Для селективного растворения был взят исходный образец боксита темнокрасного цвета, обусловленного в основном тонкодисперсными окислами железа.

Микроскопическое изучение показало, что в основном боксит состоит из тонкодисперсного вещества (рис. 47) с показателями преломления 1,640–1,661 и низким двупреломлением 0,002–0,004, в отдельных случаях достигающим 0,009. Среди тонкодисперсной массы наблюдаются "крупные", хорошо оформленные, почти лишенные включений зерна бёмита.

По данным ИК-спектроскопии и дифрактометрии, "тонкодисперсное вещество" состоит из бёмита (75–80%), шамозита (~10%) и каолинита (~15%).

При селективном растворении этого образца (табл. 17, рис. 48) характер его растворения в целом остается тем же, что и при электролизе, однако общее количество растворившегося материала резко увеличивается. В пересчете на окислы в 1 и соляной кислоте за 11 сливов (в 1,5 – часовом режиме) в раствор переходит (в % от исходного): окиси железа почти 77, кремнезема 64,5 и глинозема – около 15,7 причем основная масса удаляется в первую порцию раствора. Интенсивность извлечения при последующих обработках резко изменяется, особенно для кремнезема. Отношение окислов в растворе значительно отличается от такового в исходном образце.

По данным ИКС (рис. 48), в образце в процессе кислотной обработки уже после первого слива разрушается шамозит (вследствие выноса железа) и образуется новая фаза водной окиси кремния, постепенно растворяющаяся при дальнейшей обработке пробы растворителем. Одновременно происходит разрушение присутствующего в образце каолинита (структура его становится дефектной) вследствие извлечения кремнезема. Результатом кислотного разложения образца является накопление бёмита.

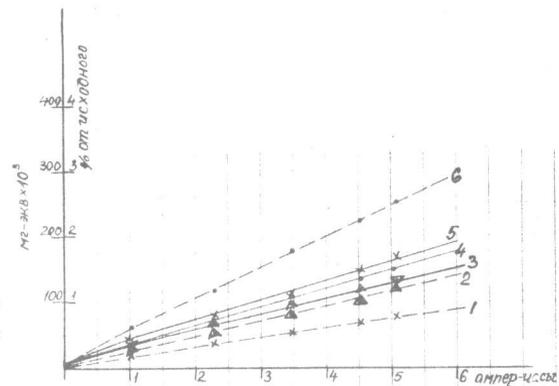


Рис. 46. Переход элементов в раствор в процессе электролиза.

В % от исходного содержания: 1 – Al₂O₃;
2 – SiO₂ ; 6 – Fe₂O₃

В мг - эквивалентах: 3 – SiO₃²⁻ ; 4 – Fe³⁺;
5 – Al³⁺.

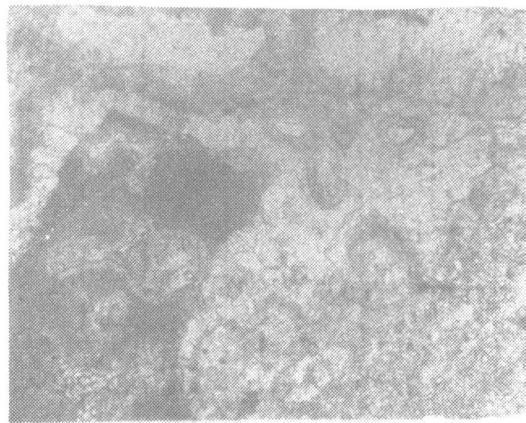


Рис. 47. Тонкодисперсное вещество с бёмитом. Ув. 72.

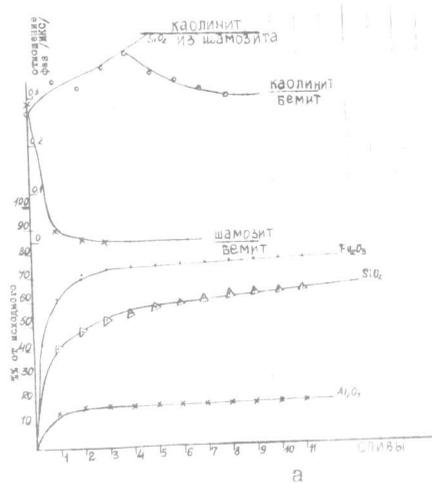
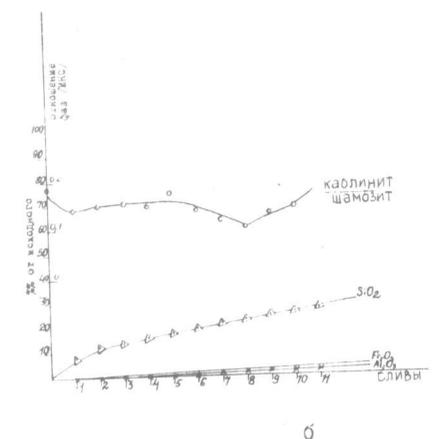


Рис. 48. Обр.34. Растворимость в кислоте (а) и щелочи (б) и изменение соотношения фаз.

Таблица 16.
Результаты электролиза образца 34 (фракция >2,9 < 3,0 после обработки НСХ)

Оксиды	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	П. П. П.	Сумма	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃
Вес. % в исх. пробе	7,9	1,45	73,0	3,17	0,19	16,0	101,71	0,108	2,49	23,0

Объем растворов 250 мл, рН 3,0 - 3,9, навеска = 5,0 г.

№ сл-в	Ампер-часы	Извлечено элементов						Отношение в растворах					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	Al ₂ O ₃	Al ³⁺	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃		
		МГ	% от исх.	МГ	% от исх.	МГ	% от исх.	МГ	ЭКВ.	ЭКВ.	ЭКВ.		
1	1,06	1,02	0,259	0,084	0,97	0,61	0,086	0,75	0,021	0,044	1,36	0,05	0,77
2	1,20	1,00	0,256	0,083	0,84	0,53	0,082	0,57	0,016	0,084	1,78	1,19	0,68
3	1,22	0,90	0,308	0,080	1,00	0,63	0,087	0,54	0,015	0,082	1,67	0,90	0,54
4	1,05	0,70	0,266	0,023	0,75	0,47	0,028	0,63	0,017	0,037	1,11	0,93	0,87
5	0,57	0,02	0,14	0,008	0,43	0,27	0,016	0,36	0,010	0,021	0,070	0,061	0,84
Сумма	5,10	3,64	1,330	0,128	3,99	2,51	0,149	2,85	0,079	0,168	1,28	0,91	0,72

При многократной обработке I н. раствором щелочи (II сливов по I,5 часа), как это следует из таблицы I7 и рис. 48, в раствор, в пересчете на окислы, вначале переходит (в %) преимущественно кремнезем - до 28, затем железо - до 2 и алюминий - до 0,16. Таким образом, в щелочи растворяется преимущественно кремнезем и лишь отчасти железо, а особенно мало - алюминий. Характер извлечения кремнезема еще раз убеждает в том, что его можно связывать лишь с минералом, в состав которого алюминий не входит или входит в незначительном количестве. По данным ИКС, в этом образце вначале действительно происходит разрушение каолинита, являющееся следствием растворения кремнезема, затем разрушается шамозит (образуется "дефектная" его структура) за счет растворения и выноса железа. Конечным результатом растворения и в этом случае является накопление бёмита.

Образец 59. Яковлевское м-ние, скв. 24I, глуб. 547,7м. Для изучения была отобрана фракция с размером частиц ~5мк, полученная в процессе отмывания исходного образца в дистиллированной воде. Под микроскопом наблюдаются две формы бёмита: агрегатный, тонкодисперсный бёмит, почти не действующий на поляризованный свет, часто окрашенный в желтовато-коричневый цвет, и призматический бёмит с размером кристалликов до 5 мк. Кроме бёмита, присутствует шамозит, образующий тонкодисперсные зеленовато-серые выделения неправильной формы, а также каолинит - в виде тонкочешуйчатых образований кремового цвета, и рутил - единичные кристаллики в поле зрения микроскопа. Химический состав образца 59 представлен в табл. I7.

По ИК-спектру, процентное содержание минералов этого образца следующее: бёмита ~ 80%, шамозита ~ 10%, каолинита ~ 5-7%, гиббсита ~ 3%.

Как следует из кривых потери веса (рис. 49), первые значительные (4%) потери происходят при 460°; при 500° потеря веса достигает 6%, а при температурах 550, 600, 700 и 800 - теряется еще по 0,5%.

Таблица 17

Результаты селективного растворения образца № 34

Окисл. н. вес. %	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	п.п.п.	Сумма	SiO ₂ / M ₂ O ₃	SiO ₂ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃
В исх. пробе	18,13	0,68	54,30	10,8	13,0	96,92	0,334	1,679	5,03

навеска 2г. Время обработки проб в опытах I,5 часа

№ опыта	Извлечено элементов						Отношение в растворах			
	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	
	мг	% от исх.	мг	% от исх.	мг	% от исх.				
Реагент - Ин. HCl										
15/1	150,50	41,50	154,88	14,20	138,90	61,90	0,98	1,12	1,15	
15/2	24,60	6,78	21,52	1,98	21,00	9,71	1,11	1,17	1,03	
15/3	14,50	4,00	3,33	0,31	3,42	1,58	4,35	1,24	0,57	
15/4	12,30	3,39	3,16	0,29	2,25	1,04	3,55	5,27	1,41	
15/5	7,00	1,92	2,68	0,25	1,25	0,56	2,50	5,50	2,54	
15/6	5,50	1,51	0,98	0,05	0,70	0,32	3,93	7,15	0,88	
15/7	6,75	1,86	1,68	0,15	1,20	0,55	4,00	5,33	1,40	
15/8	4,40	1,21	2,50	0,23	0,92	0,43	1,76	4,78	2,71	
15/9	3,55	0,98	0,18	0,02	0,55	0,25	19,7	6,16	0,88	
15/10	2,83	0,78	0,25	0,02	0,25	0,17	11,3	11,30	1,00	
15/11	1,85	0,51	0,16	0,02	0,58	0,27	10,2	3,18	0,31	
Сумма	133,78	64,5	190,46	17,50	100,12	76,60	0,70	0,80	1,15	
Реагент - Ин. NaOH										
16/1	30,50	8,11	0,23	0,021	0,52	0,29	132,6	49,1	0,27	
16/2	15,00	4,14	0,17	0,016	0,50	0,26	18,2	25,0	0,28	
16/3	4,88	1,34	0,17	0,016	0,43	0,20	29,2	11,3	0,39	
16/4	6,18	1,70	0,15	0,014	0,25	0,11	41,2	24,7	0,50	
16/5	7,00	1,93	0,15	0,014	0,15	0,07	46,6	48,6	1,00	
16/6	7,20	1,98	0,15	0,014	0,38	0,18	46,0	16,9	0,41	
16/7	7,20	1,98	0,14	0,013	0,38	0,18	51,4	18,9	0,37	
16/8	5,50	1,51	0,15	0,014	0,38	0,17	36,6	14,5	0,39	
16/9	5,40	1,49	0,15	0,014	0,38	0,17	35,0	14,2	0,39	
16/10	5,50	1,51	0,08	0,007	0,27	0,12	66,7	20,4	0,50	
16/11	5,50	1,51	0,15	0,014	0,50	0,14	35,6	13,3	0,56	
Сумма	99,86	27,50	1,69	0,156	4,14	1,91	59,0	24,2	0,41	

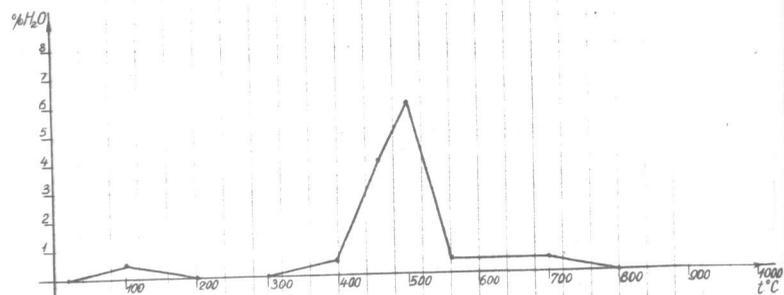


Рис. 49. Обр. 59. Кривая потери веса.

В ИК-спектре поглощения при нагревании образца до $300-400^{\circ}$ никаких изменений по сравнению с исходным его состоянием не обнаружено. После 460° полосы поглощения бёмита, каолинита и шамозита расширяются (рис. 50), что свидетельствует об их частичной дегидратации. ИК-спектр образца, нагретого до 510° , характеризуется полосами поглощения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, метакаолинита и аморфного шамозита, содержащего воду в форме H_2O .

При нагревании образца до 100° в ИК-спектре отмечается постепенный переход аморфного шамозита в шпинель через вещество типа метакаолинита.

Как это следует из результатов, приведенных в табл. 18 и на рис. 51, при обработке образца соляной кислотой из него за 12 сливов (по 1,5 часа) извлекается (в%): окиси железа 86,92, кремнезема 43,78 и глинозема всего лишь 1,01. Вполне естественно, что в растворах отношение кремнезема к глинозему во много раз больше, чем в исходном образце и, наоборот, отношение кремнезема и глинозема к окиси железа во много раз меньше. Следует отметить, что железо переходит в раствор в основном (84%) в первом и втором сливе, тогда как кремнезем — более или менее равномерно (20,4 за то же время), опережая после второго слива другие компоненты. Определенной корреляции между элементами в растворе не наблюдается.

По данным ИКС, в соляной кислоте вначале разрушается шамозит с преимущественным выносом железа и образованием

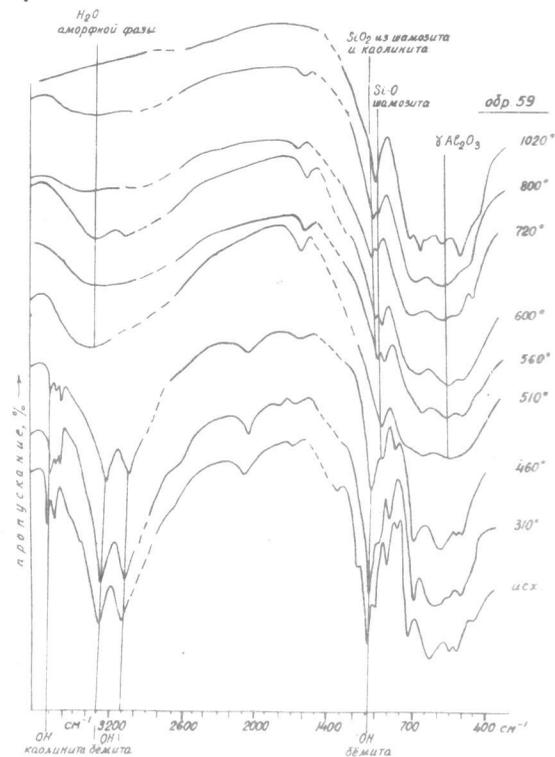


Рис. 50. Обр. 59. ИК-спектры поглощения после нагревания до различных температур

фазы водного кремнезема. В дальнейшем происходит постепенное растворение этой фазы, что в полной мере подтверждается результатами опытов, приведенными в табл. 18. Растворение каолинита и бёмита осуществляется, по-видимому, одновременно. Конечным его результатом является значительное обогащение осадка алюминием (в форме тонкодисперсной водной окиси).

При обработке 1 н. щелочью (табл. 18, рис. 51) из образца 59, как и из других, извлекается (в%) преимущественно кремнезем — 27,85, затем окись железа — 2,84 и глинозем — 0,76. Соотношения элементов в растворах значительно отличаются от таковых в исходном образце.

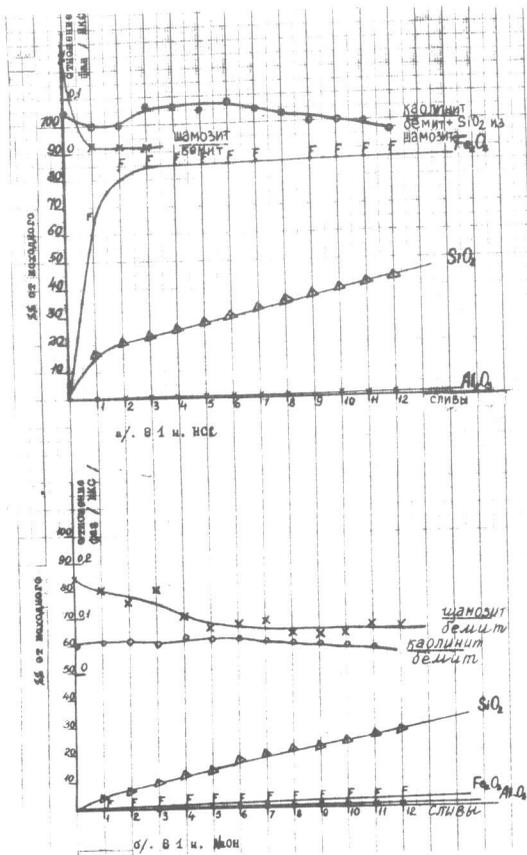


Рис. 51. Обр. 59. Растворимость в кислоте (а) и щелочи (б) и изменение соотношения фаз.

Как показывают ИК-спектры, при щелочной обработке образца частично разрушается шамозит с преимущественным растворением кремнезема (это же следует и из результатов химического анализа). Структура шамозита становится дефектной. Одновременно происходит разрушение каолинита, также с удалением кремнезема, и затем частичное растворение образовавшейся в осадке водной окиси алюминия. Конечный продукт после щелочной обработки образца обогащен бемитом и водной окисью алюминия.

Образец 27. М-ние Шебекино, скв.1008, глуб. 544,7м. Фракция удельного веса $> 3,1$. Под микроскопом - тесная смесь бемита и шамозита; чистых, лишенных примеси зерен бемита почти нет. Показатели преломления бемита: $n_d = 1,657$, $n_p = 1,642$, $n_d - n_p = 0,015$.

Шамозит представлен в основном выделениями неправильной формы, серо-зеленого цвета. Изотропен: $n = 1,640-1,650$. Наряду с этим встречается тонкоочушчатый шамозит с дупреломлением $0,002-0,005$. Наблюдаются также отдельные кристаллики турмалина, рутила, иногда слегка лейкоксенизированного. По данным рентгена и ИК-спектроскопии, отношение бемита к шамозиту 1:1.

При нагревании фракции потери веса фиксируются, начиная с 200° . Наибольшие потери веса происходят при температурах 450° и 500° (рис. 52).

На дебаеграмме после 400° отмечается бемит и незначительное количество шамозита. После 450° - только бемит, а после 510° - шпинель и анатаз. При 1000° - гематит + δAl_2O_3 .

ИК-спектр содержит полосы поглощения бемита и шамозита (рис. 53). После нагревания до 400 и 450° полосы поглощения шамозита изменяются: уменьшается интенсивность полосы 470 см^{-1} и появляется новая, вторая полоса $\sim 950 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, относящаяся к полосе поглощения трехвалентного железа. При 500° появляются полосы поглощения фазы γAl_2O_3 , частично аморфной, содержащей воду, а также водных аморфных фаз силикатов двух и трехвалентного железа. Дальнейшее нагревание приводит к постепенному исчезновению полос поглощения воды - H_2O .

Таблица 18

Результаты селективного растворения образца № 59

Окислы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	п.п.п.	Сумма	SiO ₂ Al ₂ O ₃	SiO ₂ Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
вс. % в исх. пробе	14,35	63,86	6,97	0,62	11,0	96,80	0,224	2,05	9,14

Время обработки проб 1,5 часа

№ опы- тов	Извлечено элементов						Отношение в растворах		
	мг	% от исх.	мг	% от исх.	мг	% от исх.	SiO ₂ Al ₂ O ₃	SiO ₂ Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
	Реагент - HCl. Навеска - 0,7г								
5/1	16,80	16,70	0,95	0,21	30,0	61,45	17,7	0,56	0,08
5/2	3,75	3,74	0,50	0,11	11,0	22,51	7,50	0,34	0,05
5/3	1,92	1,91	0,25	0,06	0,25	0,51	7,69	7,59	1,00
5/4	3,00	2,98	0,45	0,10	0,52	1,06	6,55	5,76	0,86
5/5	2,00	1,98	0,22	0,05	0,01	0,02	9,09	200,00	22,00
5/6	2,45	2,43	0,30	0,07	0,09	0,17	8,16	27,22	3,33
5/7	2,90	2,88	0,30	0,07	0,13	0,27	9,66	22,30	2,30
5/8	2,70	2,68	0,55	0,12	0,00	0,00	4,91	-	-
5/9	2,12	2,10	0,23	0,05	0,15	0,31	9,20	14,13	1,53
5/10	1,89	1,88	0,55	0,12	0,08	0,16	3,44	23,52	6,88
5/11	2,04	2,02	0,11	0,02	0,05	0,10	19,0	40,60	2,14
5/12	2,50	2,48	0,15	0,03	0,17	0,35	16,6	14,70	0,88
Сумма	44,07	43,78	4,66	1,01	42,45	86,92	9,46	1,04	1,10
	Реагент - HCl. Навеска - 1,0г								
6/1	5,85	4,08	0,10	0,016	0,35	0,50	58,50	16,70	0,28
6/2	4,15	2,90	0,08	0,013	0,18	0,26	51,81	23,01	0,44
6/3	3,80	2,66	0,15	0,023	0,18	0,26	25,31	21,10	0,83
6/4	3,40	2,38	0,18	0,028	0,27	0,39	18,90	12,61	0,67
6/5	2,60	1,82	0,25	0,039	0,09	0,13	10,80	28,94	2,78
6/6	5,25	3,67	0,03	0,005	0,14	0,20	175,00	37,50	0,21
6/7	2,60	1,82	0,18	0,028	0,14	0,20	14,44	10,50	1,28
6/8	2,42	1,69	0,27	0,042	0,10	0,14	8,96	24,20	2,70
6/9	1,58	1,11	0,24	0,038	0,10	0,14	6,59	15,80	2,40
6/10	2,98	2,08	1,25	0,194	0,13	0,18	2,38	22,93	10,00
6/11	3,00	2,10	1,18	0,169	0,15	0,22	2,54	20,00	7,65
6/12	2,20	1,54	0,92	0,14	0,15	0,22	2,39	14,67	6,13
Сумма	49,80	27,85	4,83	0,757	1,98	2,84	8,24	2,02	2,45

174

В процессе электролиза (табл. 19, рис. 54), проведенного при pH 3,0-4,0 (навеска 2,0 г), в результате прохождения 7,39 а-ч электричества в боковые камеры из образца извлечено, в пересчете на окислы, более 7% железа, 5% кремния и лишь 1,2% (от исходного) алюминия. Интенсивность извлечения по сливам для всех элементов примерно одинакова, что характеризуется в общем небольшими колебаниями отношений элементов в растворах. Однако отношение кремнезема к глинозему в растворах в 4-8 раз больше, чем в исходной пробе (до 2,3 процента против 0,26%), глинозема же к окиси железа - в 4-8 раз меньше (до 0,5% против 2,4%). Несколько иначе определяется интенсивность выноса элементов в пересчете на мг-эквиваленты, однако и в этом случае на первом месте стоит железо (1,14 мг-экв), затем алюминий (0,66 мг-экв) и кремний (0,043 мг-экв). Таким образом, извлечение элементов не контролируется стехиометрическими или пропорциональными отношениями, что не позволяет усматривать какую-либо корреляцию между ними в исходном образце. В общем же плане можно отметить относительное обогащение изучаемого образца алюминием за счет преимущественного извлечения из него других элементов.

Под микроскопом также заметно растворение шамозита, проявляющееся в утоньшении краев его выделений. Наблюдается только после прохождения 6,30-7,39 а-ч электричества. Растворения бёмита не наблюдается. Показатели преломления бёмита и шамозита не изменяются.

Образец 38 Яковлевское м-ние, скв. 123, глуб. 595,5 м. Фракция удельного веса > 3,1. Под микроскопом фракция в основном состоит из тонкодисперсного вещества, почти не действующего на поляризованный свет, с $n = 1,660-1,669$ и низким (не более 0,002) двупреломлением, на фоне которого выделяются короткостолбчатые призматические кристаллики бёмита с показателями преломления: $n_g = 1,657$, $n_p = 1,643$, $n_d - n_p = 0,014$.

125

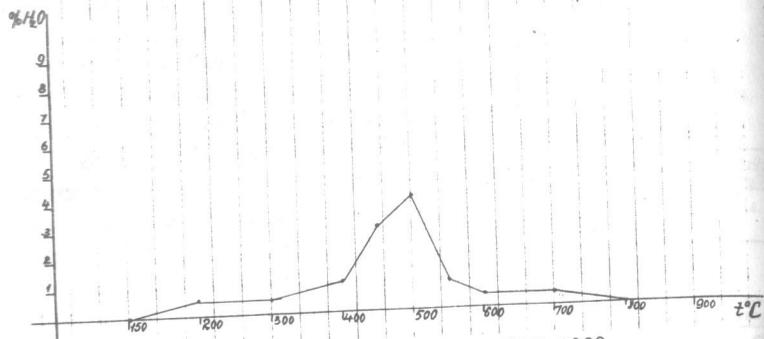


Рис. 52. Обр.27. Кривая потери веса

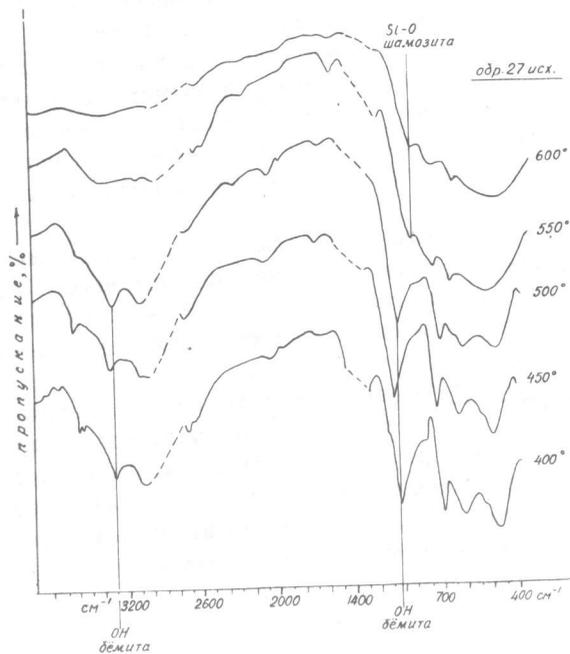


Рис. 53. Обр.27. ИК-спектры поглощения после нагревания до различных температур.

Таблица 19

Результаты электролиза обр. 27 (пр. > , I)

Оксиды	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	n.n.n.	Сумма	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃
Вес. % в исх. пробе	12,95	0,84	58,82	22,76	0,84	16,88	106,94	0,257	0,606	0,349

Объем р-ров 250 мл рН = 3,0 - 4,0 Навеска 2,0 г

№ п/п Ампер-часы ВОВ	Извлечено элементов						Отношение в растворах					
	SiO ₂ мг % от исх.	SiO ₂ мг-экв.	Fe ₂ O ₃ % от исх.	Fe ₂ O ₃ мг-экв.	Al ₂ O ₃ мг	Al ₂ O ₃ % от исх.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃			
1	0,97	1,65	0,678	0,654	5,16	1,212	0,194	0,189	0,082	1,25	0,34	0,28
2	1,19	2,00	0,775	0,662	4,48	1,051	0,168	0,288	0,072	1,62	0,46	0,28
3	1,01	2,25	0,872	0,075	5,02	1,180	0,189	0,190	0,110	1,18	0,45	0,58
4	1,07	1,25	0,484	0,042	3,94	0,924	0,148	0,192	0,110	0,65	0,32	0,48
5	1,00	1,50	0,581	0,050	3,75	0,880	0,141	0,189	0,083	1,07	0,40	0,37
6	1,06	1,75	0,678	0,054	4,14	0,971	0,155	2,100	0,180	0,60	0,42	0,53
7	1,09	2,75	1,066	0,092	3,97	0,900	0,148	0,191	0,070	2,30	0,74	0,30
Сумма	7,89	13,25	5,134	0,429	30,67	7,148	1,148	1,191	0,657	1,18	0,43	0,37

Химический состав приведен в табл. 20. По данным дифрактометрии, фракция состоит из бёмита и шамозита приблизительно в равных отношениях. По ИК-спектрам поглощения, кроме бёмита и шамозита отмечается, по-видимому, железистая шпинель и неидентифицированная тонкодисперсная фаза водной окиси алюминия. После обработки соляной кислотой обнаружен диаспор.

При нагревании образца потери веса наблюдаются с 200°C. Наибольшие потери происходят при температурах 450 и 500°C (рис. 55), что связано с удалением основных порций воды из шамозита и бёмита.

По данным ИК-спектров поглощения (рис. 56), после нагревания до 450°C исчезли полосы шамозита и незначительно уменьшилась интенсивность полос OH в бёмите. В ИК-спектре образца, нагретого до 500°C, обнаружены полосы поглощения аморфного шамозита, содержащего воду в форме H₂O, и фазы γ-Al₂O₃.

По данным рентгена, эта фаза расщипровывается как δ-Al₂O₃. Дальнейшее нагревание приводит к постепенному уменьшению полос H₂O.

Электролиз выполнен для обр. 38, предварительно обработанного соляной кислотой для удаления свободных окислов железа. При pH 3,0-3,9 было сделано 6 сливов и пропущено 6,05 а-ч электричества.

Как это следует из табл. 20 и рис. 57, в боковые камеры перенесено (в %): кремнезема - 5,09, окиси железа - 2,56, глинозема - 0,812. В пересчете на мг-экв перенесено алюминия - 0,812, железа - 0,554 и кремния - 0,460. Вынос элементов в боковые камеры во всех сливах происходил более или менее равномерно. Соотношение между элементами в растворах не соответствует соотношению их в исходном образце.

Из табл. 21 и рис. 58 следует, что при селективном растворении фракции с уд.весом > 3,1 (без предварительной ее обработки соляной кислотой) из нее 1 н. соляной кислотой за 14 сливов (по 1,5 часа каждый) было извлечено (%): кремнезема - 88,8, окиси железа - 32,9, и глинозема 3,78. Соотношение между элементами в растворах значительно отличается от соотношения в исходном образце и характеризуется некоторой неравномерностью от слива к сливу.

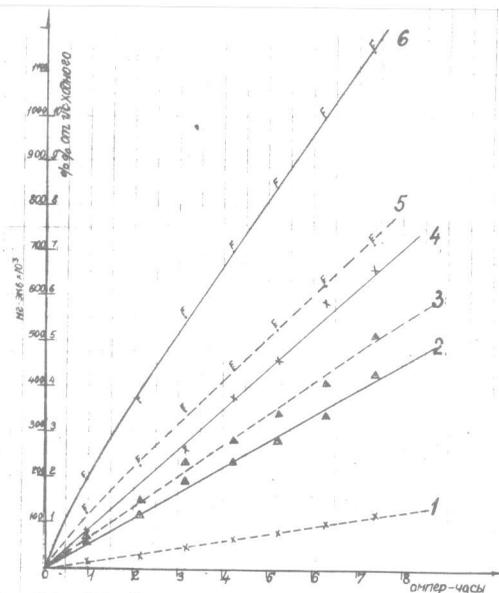


Рис. 54. Обр. 27. Переход элементов в раствор в процессе электролиза.

В % от исходного содержания: 1-Al₂O₃; 3-SiO₂; 5-Fe₂O₃.
В мг-эквивалентах: 2-SiO₃²⁻; 4-Al³⁺; 6-Fe³⁺.

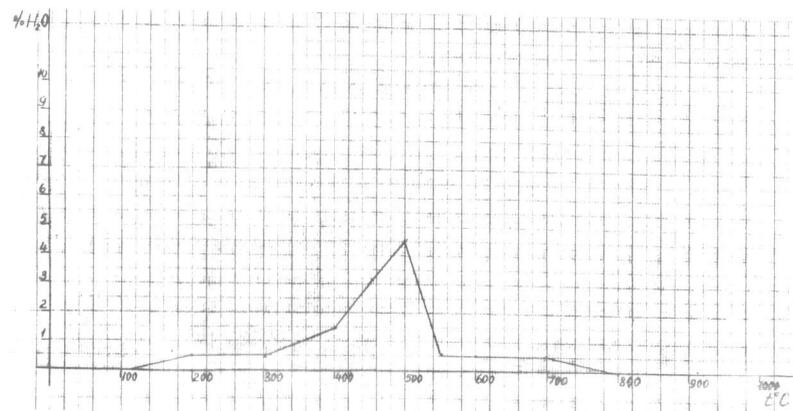


Рис. 55. Обр. 38. Кривая потери веса

Как и следовало ожидать, по ИК-спектрам поглощения, растворение этого образца в 1 н. соляной кислоте сопровождается выносом кремния и железа из шамозита, образованием водной окиси кремния и последующим ее растворением при одновременном частичном растворении бёмита.

В результате извлечения значительных количеств кремнезема и железа в осадке накапливается водная окись алюминия и диаспор, который не удавалось обнаружить в исходном образце.

При растворении этого образца в 1 н. щелочи (табл. 21, рис. 58), из него за 14 сливов (по 1,5 часа каждый) извлекается (%) - кремнезема - 28,5, глинозема - 2,14 и окиси железа - 1,54. Извлечение идет со значительным отклонением соотношения элементов в растворах по сравнению с соотношением в исходном образце.

Согласно данным ИК-спектроскопии, при обработке щелочью в образце прежде всего разрушается шамозит, затем присутствующий в небольшом количестве гиббсит. При этом происходит накопление бёмита и тонкодисперсной водной окиси алюминия. Диаспор не проявляется, по-видимому, вследствие небольшого общего выноса компонентов.

Образец 108 (Яковлевское м-ние, скв. 24, глуб. 547,8 м). Под микроскопом боксит состоит в основном из очень тонкодисперсного вещества, почти не действующего на поляризованный свет, с включениями преимущественно мельчайших зерен бёмита; отдельные, довольно крупные (5-7 мк) ромбовидные кристаллы бёмита встречаются редко. Показатель преломления бёмита $n_d = 1,655-1,656$, $n_p = 1,649-1,650$. Очень редко, при большом увеличении (480x), можно наблюдать кристаллы диаспора, с показателем преломления $n \sim 1,702$.

Состав образца, по данным рентгена и ИК-спектроскопии: бёмита ~ 70%, шамозита ~ 30%. После обработки образца 10%-ной соляной кислотой проявляются линии диаспора и каолинита, в сумме составляющих не более 10%. Химический анализ образца приведен в табл. 8.

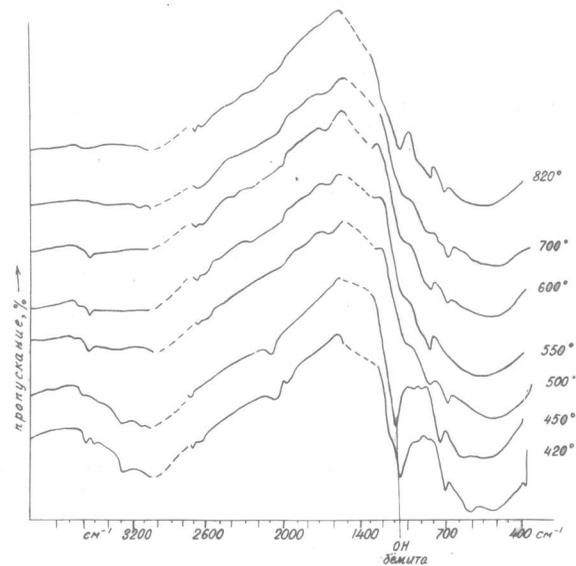


Рис. 56. Обр. 38. ИК-спектры поглощения после нагревания до различных температур

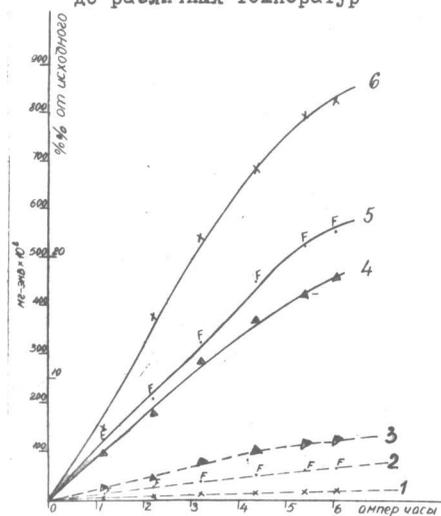


Рис. 57. Обр. 38. Переход элементов в раствор в процессе электролиза.

В % от исходного содержания: 1 - Al_2O_3 ; 2 - Fe_2O_3 ; 3 - SiO_2
 В мг-эквивалентах: 4 - SiO_3^{2-} ; 5 - Fe^{3+} ; 6 - Al^{3+}

Рис. 58. Обр.38. Растворимость: в кислоте (а) и в щелочи (б) и изменение соотношения фаз (по данным ИКС)

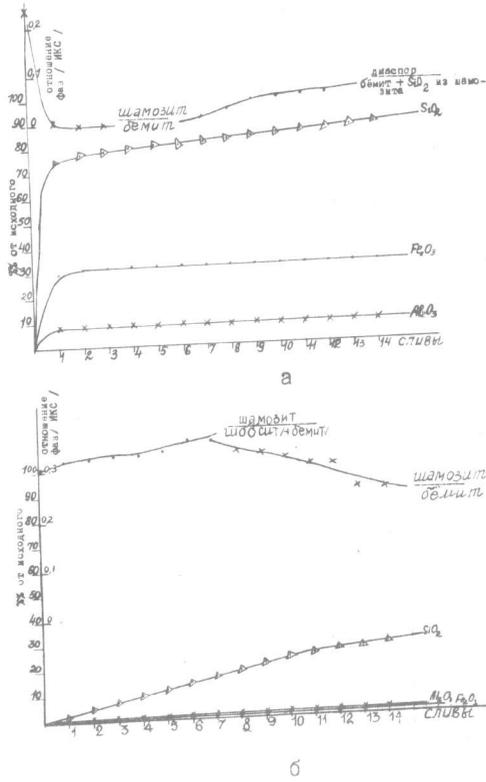


Таблица 20

Результаты электролиза образца 38 (бемит, обработанный НСЕ)

ОКСИДЫ	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Сумма	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃
Вес. % в исх. пробе	9,10	1,90	58,03	2,05	15,16	100,02	1,40	18,02	0,157
						100,66		0,482	3,08

Объем растворов 250 мл, pH 3,0 - 3,9. Массовка 3,0 г

№ СЛИВОВ	Ампер-часы	Извлечено элементов						Соотношение в растворах				
		SiO ₂		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		SiO ₂ / Al ₂ O ₃		SiO ₂ / Fe ₂ O ₃		
		мг	% от исх.	мг	% от исх.	мг	% от исх.	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	
1	1,15	2,75	1,005	3,32	0,092	0,59	0,124	2,85	0,164	0,97	0,83	0,86
2	1,05	2,50	0,91	2,29	0,083	0,45	0,085	3,56	0,204	0,70	1,11	1,58
3	1,01	3,25	1,19	3,05	0,108	0,54	0,115	2,80	0,161	1,16	1,07	0,92
4	1,12	2,50	0,91	3,35	0,083	0,59	0,126	2,49	0,143	1,00	0,75	0,74
5	1,085	1,68	0,60	1,40	0,056	0,25	0,075	1,93	0,111	0,87	1,20	1,38
6	0,69	1,15	0,42	0,78	0,038	0,14	0,029	0,51	0,029	2,26	1,48	0,65
Сумма	6,055	13,83	5,035	14,19	0,460	2,56	0,554	14,14	0,812	0,98	0,98	1,00

Результаты селективного растворения образца № 86
(Фракция уд.в. > 3,1)

Таблица 21

Оксиды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	п.п.п	Сумма	SiO ₂ Al ₂ O ₃	SiO ₂ Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
вес. % в иск. пробе	11,53	49,75	22,03	14,0	97,31	0,230	0,523	2,250

Навеска 2,0 г. Время обработки проб 1,5 часа

# оп тов	Извлечено элементов						Отношение в растворах		
	мг	% от иск. SiO ₂	мг	% от иск. Al ₂ O ₃	мг	% от иск. Fe ₂ O ₃	SiO ₂ Al ₂ O ₃	SiO ₂ Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
Реагент - In.HCl									
7/1	174,0	75,30	80,00	8,040	131,50	29,92	2,16	1,32	0,51
7/2	0,43	2,78	3,58	0,360	7,93	1,80	1,79	0,1	0,45
7/3	2,50	1,08	0,97	0,098	1,10	0,41	2,56	1,39	0,54
7/4	2,20	0,95	0,43	0,043	0,56	0,13	5,12	3,79	0,74
7/5	2,20	0,95	0,22	0,022	0,35	0,08	10,0	6,28	0,63
7/6	1,00	0,43	0,18	0,018	0,55	0,15	5,55	1,54	0,28
7/7	2,20	0,95	0,35	0,035	0,42	0,09	6,28	5,24	0,63
7/8	2,20	0,95	0,33	0,033	0,35	0,08	6,66	6,28	0,94
7/9	2,05	0,89	0,22	0,022	0,20	0,05	9,66	1,25	1,10
7/10	2,20	0,95	0,25	0,025	0,15	0,04	8,8	1,47	1,65
7/11	1,87	0,81	0,48	0,048	0,13	0,03	3,90	14,4	3,69
7/12	1,95	0,85	0,15	0,015	0,20	0,05	1,3	9,75	0,75
7/13	2,00	0,86	0,15	0,015	0,10	0,02	1,33	20,0	1,5
7/14	2,13	0,92	0,13	0,013	0,12	0,03	1,63	1,77	1,08
ВСЕГО	204,93	88,80	87,44	8,78	144,48	32,90	2,35	1,42	0,60
Реагент - In.NaOH									
8/1	6,50	2,81	9,75	0,980	1,10	0,25	0,67	5,90	8,45
8/2	5,38	2,33	0,50	0,050	0,40	0,09	10,6	13,45	1,25
8/3	6,50	2,81	0,43	0,043	0,58	0,13	19,1	11,2	0,74
8/4	4,22	1,83	0,45	0,045	0,40	0,09	9,38	1,06	1,13
8/5	4,73	2,05	0,58	0,058	3,50	0,08	8,15	1,35	0,17
8/6	5,90	2,55	0,50	0,050	0,42	0,09	11,3	14,0	1,19
8/7	5,50	2,38	0,53	0,053	0,35	0,08	1,04	16,8	1,50
8/8	5,10	2,20	0,42	0,042	0,45	0,10	12,1	11,3	0,93
8/9	4,72	2,04	0,43	0,043	0,45	0,10	1,10	1,05	0,96
8/10	5,40	2,34	3,50	0,352	0,35	0,08	1,54	15,4	10,0
8/11	3,35	1,45	0,53	0,053	0,48	0,11	6,30	6,96	1,10
8/12	2,90	1,25	0,47	0,047	0,42	0,09	6,15	6,00	1,22
8/13	2,08	0,90	1,75	0,176	0,48	0,11	1,19	4,31	3,54
8/14	3,55	1,54	1,40	0,141	0,42	0,09	2,54	8,25	3,32
Сумма	65,83	28,50	21,24	2,16	6,80	1,54	8,09	9,58	3,13

Образец начинает терять вес (0,5%) при 100° (рис. 59). Наибольшая потеря веса происходит при 500°, изменение в цвете - при 300°. По данным рентгена, при 300° на дебааграмме отмечаются линии бёмита и шамозита, при 400° - только линии бёмита, при 520° - $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$ и анатаза.

В результате электролиза (табл. 22, рис. 60), проведенного в слабокислой среде (pH 3,0-3,8), за 6,38 а-ч из этого образца извлечено в боковые камеры, в пересчете на окислы (в % от исходного): кремния - 2,44, железа - 2,28, и алюминия - 0,412. В целом извлечение алюминия и железа по сливам равномерное, кремния - с закономерным убыванием, отношение кремнезема к глинозему в растворах выше, чем в исходном образце, примерно в 3-8 раз, кремнезема к окиси железа - в 2 раза меньше, равно или несколько больше. Отношение глинозема к окиси железа ниже примерно в 4-6 раз.

В пересчете на мг-эквиваленты, по интенсивности извлечения на первом месте - железо - 0,90, на втором - кремний - 0,62, затем алюминий - 0,59. Как и следовало ожидать, стехиометрических соотношений между элементами, перешедшими в раствор из этого образца, не наблюдается. Видимые изменения в образце наступают после прохождения 4,01 а-ч: под микроскопом обнаруживается незначительное растворение шамозитовых выделений (утопление краев чешуек, большая их прозрачность).

После прохождения 5,20 а-ч в сухом остатке после электролиза хорошо видна дезагрегация шамозитовых выделений, в результате чего становятся видимыми мелкие (< 1 мк) призматические зерна бёмита.

По данным селективного растворения, приведенным в табл. 23 и на рис. 61, после 14-кратной (по 1,5 часа) обработки образца I н. соляной кислотой в раствор преимущественно-переходит (%): кремнезем - 62,63, затем окись железа - 35,03 и глинозем - 18,77. Основное количество элементов, в пересчете на окислы, переходит в раствор после первой-второй обработки. В дальнейшем извлекаются очень небольшие количества элементов, уменьшающиеся при каждой последующей обработке. Отношение кремнезема к глинозему и к окиси железа, по мере увеличения числа обработок, возрастает в

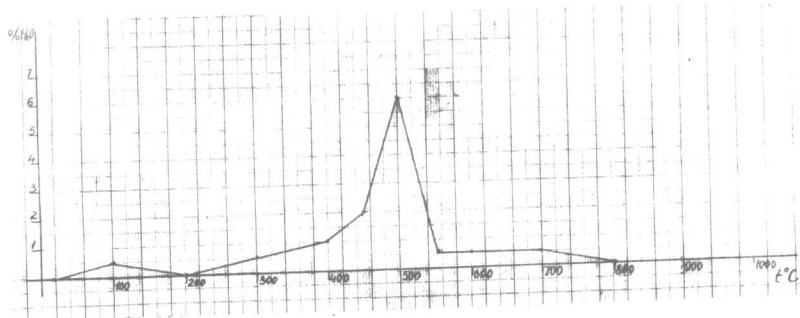


Рис. 59. Обр.108.Кривая потери веса.

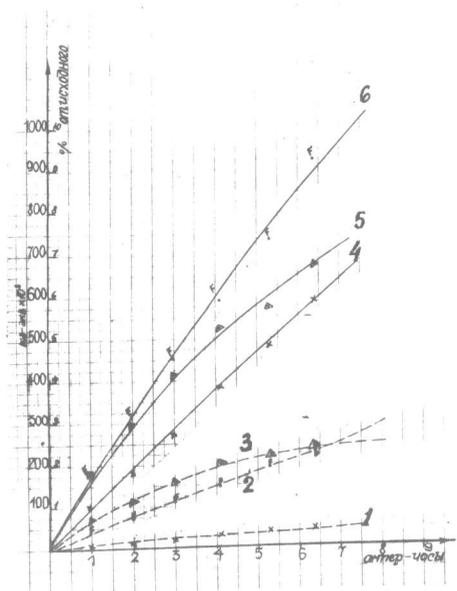


Рис.60. Обр.108. Переход элементов в раствор в процессе электролиза:

В % от исходного содержания: 1 - Al_2O_3 ; 2 - Fe_2O_3 ; 3 - SiO_2 .
 В мг-эквивалентах: 4 - Al^{3+} ; 5 - SiO_3^{2-} ; 6 - Fe^{3+} .

Таблица 22

Результаты электролиза образца 108

ОКСИД	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Сумма	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
Вес. % в исх. пробе	15,45	1,50	48,68	2,52	17,28	(1,10)	(1,0)	10,35	0,316	0,727	2,80
Объем р-ров = 250 мл, рН = 3,0-3,8. Навеска 5,0 г								98,06			

№ СЛИ-ВОД	Ампер-час	Извлечено элементов						Отношение в растворах		
		SiO_2	SiO_3^{2-}	Fe_2O_3	Fe^{3+}	Al_2O_3	Al^{3+}	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
		МГ	МГ-ЭКВ.	% ОТ ИСХ.	МГ-ЭКВ.	МГ	% ОТ ИСХ.			
1	0,99	5,50	0,712	0,434	0,172	1,775	0,073	2,54	1,20	0,39
2	0,99	3,50	0,450	0,361	0,148	1,525	0,054	2,64	0,91	0,35
3	1,01	3,50	0,450	0,343	0,137	1,540	0,063	2,27	0,96	0,42
4	1,12	3,25	0,421	0,349	0,139	1,875	0,077	1,73	0,88	0,51
5	1,19	1,50	0,202	0,050	0,147	1,681	0,069	0,89	0,88	0,43
6	1,08	1,50	0,202	0,050	0,163	1,875	0,076	0,81	0,85	0,43
Сум-ма	6,38	18,75	2,44	0,623	0,901	10,041	0,412	1,80	0,78	0,43

3-60 и 3-17 раз соответственно (по сравнению с отношением этих элементов в исходном образце). Происходит относительное обогащение образца алюминием. Как показывают ИК-спектры, при кислотной обработке образца шамозит разрушается, что сопровождается интенсивным переходом в раствор железа и кремнезема из образующейся при этом водной его окиси; одновременно происходит разрушение каолинита (обнаруживается "дефектная" его структура), сопровождающееся переходом в раствор дополнительного количества кремнезема. В осадке, таким образом, накапливается бёмит. В результате обработки образца 1н. раствором щелочи, из него в раствор (за 14 сливов по 1,5 часа каждый) переходит, в пересчете на окислы, значительно меньшее количество элементов, чем при обработке кислотой: 19,22% кремния, 2,01% железа и 1,38% алюминия, хотя элементы располагаются в том же порядке по интенсивности растворения. Изменения в соотношении окислов в растворах аналогичны наблюдаемым при кислотной обработке образца, однако по сравнению с таковыми в исходной пробе увеличиваются незначительно.

В результате преимущественного перехода в раствор кремнезема и отчасти железа, в щелочных условиях также происходит относительное обогащение осадка алюминием. По данным ИК-спектров, в процессе щелочной обработки вначале разрушается каолинит с переходом в раствор части кремнезема и появлением дефектной его структуры, затем шамозит с переходом в раствор железа. Конечным продуктом, в полном соответствии с результатами электролиза и селективного растворения, является бёмит.

Образец 504 (м-ние Погромец, скв. 226, глуб. 168,7 м). Под микроскопом - в основном тонкодисперсный каолинит с двупреломлением не более 0,008. Редко встречаются крупные чешуйки минерала с показателями преломления: $n_d - 1,570$; $n_p - 1,562$. Кроме каолинита, наблюдается бёмит, а также циркон, турмалин и рутил (единичные зерна в поле зрения микроскопа). По данным рентгена и ИКС, содержание каолинита ~ 90% и бёмита ~ 10%. Химический состав образца приведен в табл. 24. Диэлектрическая проницаемость значительно больше 10,0.

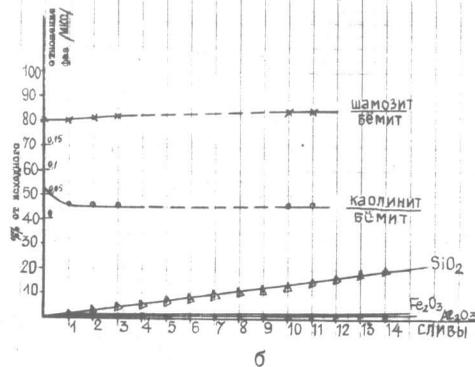
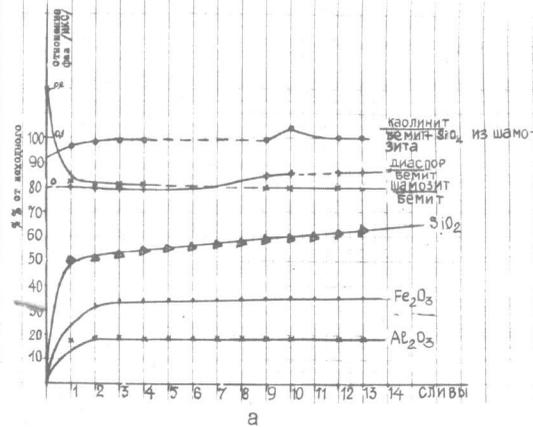


Рис. 61. Обр. 108. Растворимость в кислоте (а) и в щелочи (б) и изменение соотношения фаз.

Таблица 23

Результаты селективного растворения образца И С8

Оксиан	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	н.л.п.	Сумма	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
Пос. % в иск. пробе	15,45	48,86	2,52	17,28	10,35	94,46	0,316	0,727	2,300

Навеска 2,0. Время обработки проб 1,5 часа

№ и опти- тое	Извлечено элементов						Отношение в растворах		
	мг	% от иск. SiO ₂	мг	% от иск. Al ₂ O ₃	мг	% от иск. Fe ₂ O ₃	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
Реагент - Ин.НСЕ									
9/1	157,0	50,40	175,00	17,920	79,80	18,80	0,90	1,97	2,19
9/2	2,90	0,94	1,55	0,164	59,00	13,90	1,87	0,49	0,26
9/3	5,10	1,55	1,07	0,192	4,82	1,13	2,73	1,06	0,39
9/4	3,37	1,09	0,93	0,095	0,83	0,10	3,32	4,06	1,12
9/5	2,55	0,83	0,80	0,082	1,10	0,26	3,18	2,32	0,73
9-6	2,55	0,83	0,40	0,041	0,55	0,13	6,37	4,64	0,75
9/7	2,25	0,83	0,43	0,044	0,27	0,06	5,23	8,33	1,59
9/8	2,45	0,79	0,25	0,026	0,25	0,06	9,80	9,80	1,00
9/9	2,55	0,76	0,37	0,038	0,53	0,12	6,35	4,43	0,70
9/10	2,25	0,73	0,57	0,069	0,40	0,09	7,36	5,62	1,37
9/11	1,95	0,53	0,20	0,021	0,23	0,06	9,75	8,47	0,37
9/12	2,05	0,56	0,23	0,024	0,27	0,06	8,90	7,58	0,85
9/13	1,95	0,53	0,10	0,013	0,30	0,07	19,50	6,50	0,33
9/14	4,50	1,46	0,22	0,023	0,38	0,09	20,40	11,80	0,58
Всего	193,22	62,63	183,02	16,77	148,46	35,03	1,06	1,30	1,23
Реагент - Ин.МОН									
10/1	5,70	1,85	4,43	0,454	1,51	0,360	1,29	3,78	2,94
10/2	3,60	1,15	0,55	0,057	2,23	0,530	6,55	1,51	0,25
10/3	3,80	1,23	1,83	0,188	0,27	0,064	2,07	14,0	6,78
10/4	3,38	1,09	1,50	0,164	0,40	0,094	2,11	8,45	4,00
10/5	3,75	1,21	0,48	0,050	0,45	0,106	7,80	8,32	1,06
10/6	4,40	1,42	0,50	0,052	0,43	0,125	8,80	8,15	0,94
10/7	3,60	1,16	0,52	0,054	0,40	0,094	6,92	9,00	1,31
10/8	4,12	1,33	0,50	0,052	0,42	0,100	8,22	9,80	1,19
10/9	3,25	1,05	0,62	0,064	0,43	0,100	5,24	7,55	1,44
10/10	5,00	1,52	0,43	0,044	0,47	0,110	11,50	10,6	0,92
10/11	3,35	1,06	0,50	0,052	0,33	0,078	6,70	10,10	1,51
10/12	5,10	1,55	0,50	0,052	0,32	0,077	10,20	15,90	1,56
10/13	5,40	1,75	0,50	0,052	0,40	0,094	10,80	13,50	1,25
10/14	5,00	1,52	0,50	0,052	0,35	0,083	10,00	14,30	1,43
Сумма	59,45	19,22	13,46	1,36	8,51	2,015	4,42	6,98	1,58

Потери веса происходят в температурном интервале 100-300°C. До 450° теряется 2,5% веса, что связано в основном с удалением молекулярной воды (рис. 62). Наибольшая потеря веса наблюдается при 500° (9,5%) за счет удаления групп OH из структуры каолинита и бёмита. ИК-спектры поглощения каолинита, прогретого до 450°, фиксируют фазу "дефектного" каолинита, при 500° - метакаолинита, при 1000° - шпинели.

Наибольшие потери веса у образцов каолинита, предварительно обработанных I н. растворами соляной кислоты или щелочи, происходят при температурах примерно на 50° ниже, чем у естественного образца. Происходит это, по-видимому, вследствие образования так называемого "дефектного" каолинита.

При селективном растворении образца I н. раствором соляной кислоты (12 сливов по 1,5 часа каждый) из него извлекается преимущественно железо (29,04%), несмотря на то, что в исходном образце его содержится всего лишь 2,5%, затем извлекаются кремнезем (9,49%) и глинозем 6,53%. В ходе растворения отношение кремнезема к глинозему во всех растворах несколько выше, чем в исходном образце. Отношения других окислов изменяются в большей степени - от значительно меньших, до более высоких (табл. 24).

В целом стехиометрические соотношения между элементами не выдерживаются. Однако известная корреляция глинозема и кремнезема, видимо существует. Характер растворения образца подтверждает присутствие в нем, помимо каолинита, механической примеси окислов других элементов.

По данным ИКС (рис. 63), при обработке в соляной кислоте не наблюдается преимущественного разрушения каолинита по сравнению с бёмитом, хотя каолинит при этом становится "дефектным". Это свидетельствует о преимущественном удалении из его структуры одного из образующих ее компонентов, в данном случае, кремнезема. Вполне естественно, что соляная кислота интенсивно растворяет также окислы железа, присутствующие в образце в тонкодисперсном состоянии, однако поведение их не фиксируется ИКС, по-видимому, вследствие небольшого содержания в исходной пробе (2,5%).

При щелочной обработке этого же образца в раствор, в

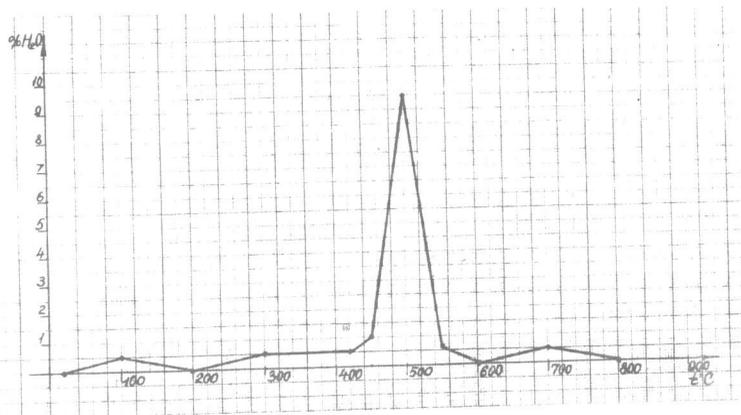


Рис. 62. Обр.504.Кривая потери веса.

условиях опыта (12 сливов по 1,5 часа), переходит, как и в большей части других образцов (%): преимущественно кремнезем - 30,46, затем окислы железа - 12,04 и небольшое количество глинозема - 0,67. Соотношения элементов в растворах значительно отличаются от таковых для исходного образца.

Данные ИКС показывают, что по мере растворения в 1 н. щелочи увеличивается относительное количество бёмита (по отношению к каолиниту), а каолинит становится "дефектным". Разрушение каолинита, как уже упоминалось, обусловлено преимущественным переходом в раствор кремнезема.

Шамозиты КМА

Кроме упомянутых выше образцов преимущественно бёмитового и бёмит-шамозитового состава, изучались образцы практически чистых шамозитов КМА, отличающиеся по условиям образования (инфильтрационный шамозит из зоны аллитов, обр. 646, метасоматический из зоны бокситов, скв.586, обр. 1800, и, для сравнения, шамозит из Южно-Уральского бокситового осадочного месторождения, обр. 1239).

Под микроскопом шамозиты - мелкочешуйчатое, скрыто-кристаллическое, тонкодисперсное вещество зеленовато-серого или желтовато-бурого цвета без заметного плеохроизма. От-

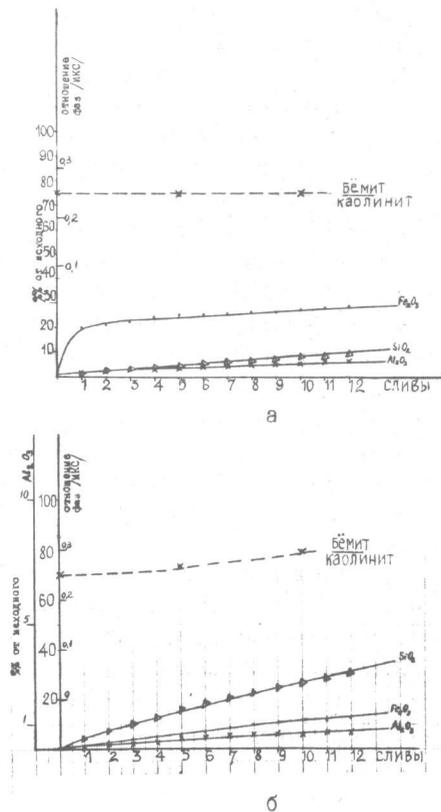


Рис. 63. Обр.504. Растворимость в кислоте (а) и в щелочи (б) и изменение соотношения фаз.

дельные участки шамозита содержат тонкую вкрапленность окристо-бурых окислов железа. Показатели преломления шамозитов: для обр. I800 n_d -1,655; n_p -1,649; $n_d - n_p$ -0,006 для обр. 646 n_d -1,662; n_p -1,655; $n_d - n_p$ -0,007 для обр. I239 n_d -1,660; n_p -1,654; $n_d - n_p$ -0,006.

Иногда встречаются изотропные выделения шамозита с $n = 1,650 - 1,660$. В образце I800 среди общей массы шамозита изредка наблюдаются ромбовидные изотропные кристаллики (размером до 2 мк) зеленоватого цвета. Возможно, эти выделения являются псевдоморфозами шамозита по бёмиту. В образце 646 в выделениях шамозита встречаются единичные очень мелкие вкрапленники кристалликов пирита.

По характеру термических кривых шамозит КМА (см. рис. 27а) несколько отличается от уральского (см. рис. 27б). В последнем эндотермическая реакция выражена более ярко и происходит при более высокой температуре, что вполне согласуется с данными, полученными при определении потери веса. Как это следует из табл. 25, потеря веса для образцов I239 и I800 происходит одинаково: дегидратация начинается при 100°, наибольшие потери при 450°, изменение цвета при 300°. Что касается обр. 646 (рис. 64), то наибольшие потери веса и изменение цвета происходят в нем на 50° раньше, чем в других образцах шамозита.

Изменения, происходящие в структуре шамозитов при нагревании до различных температур, хорошо прослеживаются рентгеновским анализом. Нагревание шамозита из коры выветривания (646) до 300°C приводит к уменьшению параметра (b) элементарной ячейки от 9,3 Å (для исходного образца) до 9,08 Å. Одновременно ϵ увеличивается от 8,14 до 10,5. Дальнейшее нагревание до 400-450° приводит к еще большему уменьшению параметра b ($\sim 8,99$ Å) и увеличению ϵ ($> 12,5$). Выше 500° происходит образование шпинели или гематита. Образование шпинели связано с присутствием в составе исходного образца Mg или Fe²⁺ и Fe³⁺. В первом случае повышение температуры не изменяет структуры шпинели, во втором сопровождается окислением Fe²⁺ до Fe³⁺ и образованием, как следствие этого, гематита.

Таблица 24

Результаты селективного растворения образца № 504

Оксиды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	п.п.п.	Сумма	SiO ₂ Al ₂ O ₃	SiO ₂ Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
вес. % в исх. пробе	44,91	37,04	2,50	1,32	14,30	100,07	1,21	17,90	14,80

Навеска 2,0 г. Время обработки проб 1,5 часа

№ пробы	Выделено элементов						Отношение в растворах		
	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		SiO ₂ Al ₂ O ₃	SiO ₂ Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
	! мг	! % от исх.	! мг	! % от исх.	! мг	! % от исх.	!	!	!
	Реагент - In.HCl								
II/1	15,70	1,59	12,88	1,74	10,0	20,0	1,22	1,57	1,28
II/2	7,95	0,89	4,43	0,60	0,68	1,36	1,79	11,7	6,52
II/3	7,25	0,81	3,75	0,51	0,70	1,40	1,93	10,3	5,35
II/4	6,95	0,77	3,50	0,47	0,88	1,76	1,98	7,89	3,98
II/5	6,38	0,74	3,50	0,47	0,25	0,50	1,91	25,7	14,0
II/6	6,67	0,74	3,25	0,44	0,25	0,50	2,05	26,7	13,0
II/7	6,48	0,72	3,00	0,40	0,13	0,26	2,16	49,9	23,1
II/8	6,50	0,61	2,75	0,37	0,12	0,24	2,0	45,8	22,9
II/9	7,05	0,79	3,58	0,48	0,18	0,36	1,99	39,1	19,9
II/10	5,90	0,66	3,32	0,45	0,65	1,30	1,77	9,07	5,26
II/11	5,40	0,60	2,18	0,30	0,28	0,56	2,47	1,92	7,78
II/12	5,10	0,57	2,20	0,30	0,40	0,80	2,31	12,7	5,50
Сумма	66,63	9,49	48,34	6,53	14,52	29,04	1,79	5,96	3,33
	Реагент - In.NaOH								
I2/1	36,75	4,09	0,68	0,092	0,85	1,70	54,0	4,32	0,30
I2/2	30,10	3,37	0,52	0,070	0,60	1,20	57,8	50,0	0,66
I2/3	28,75	3,20	0,18	0,024	0,50	1,00	159,0	57,4	0,36
I2/4	19,60	2,18	0,25	0,034	0,50	1,00	78,4	39,2	0,50
I2/5	27,50	3,06	1,62	0,218	0,45	0,90	16,9	61,1	3,60
I2/6	23,90	2,66	0,20	0,027	0,58	1,16	119,5	41,3	0,35
I2/7	18,40	2,05	0,28	0,038	0,52	1,04	65,8	29,7	0,45
I2/8	16,20	1,81	0,22	0,030	0,50	1,00	73,6	32,4	0,44
I2/9	19,60	2,18	0,23	0,031	0,48	0,96	85,2	40,8	0,43
I2/10	18,80	2,09	0,15	0,020	0,50	1,00	125,0	37,6	0,30
I2/11	14,70	1,64	0,20	0,027	0,18	0,36	73,5	81,6	1,11
I2/12	19,60	2,18	0,40	0,054	0,26	0,52	49,0	75,4	1,54
Сумма	273,9	30,46	4,93	0,656	6,02	12,04	55,5	45,4	0,82

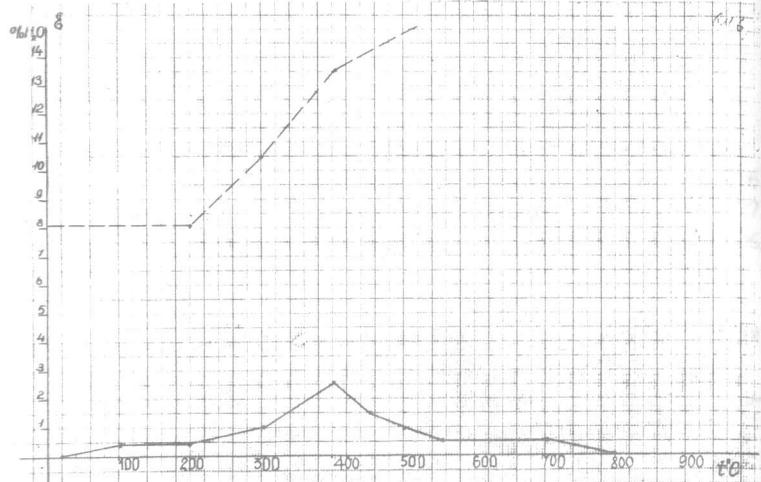


Рис. 64. Обр.646. Кривые потери веса (—) и изменения (---)3

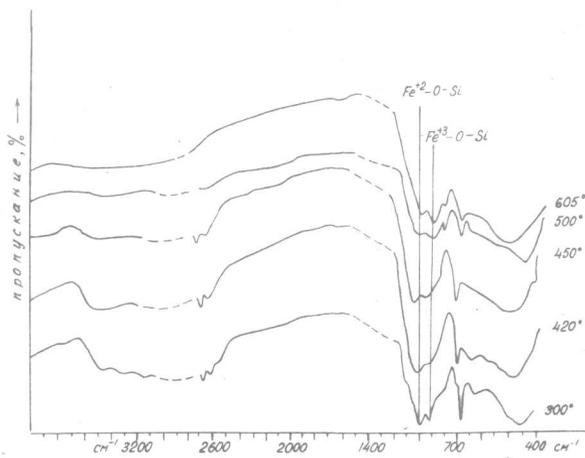


Рис. 65. Обр.646.ИК-спектры поглощения после нагревания до различных температур.

Таблица 25

Потери веса в различных образцах шамозита

№ обр.	100	200	300	400	450	500	550	600	700	800	900	1000
I239	0,5	0,5	0,5	1,0	3,0	1,5	0,5	0,5	0,5	-	-	-
I800	0,5	0,5	0,5	1,5	2,5	2,0	0,5	-	0,5	-	-	-
646	0,5	0,5	1,0	2,5	1,5	1,0	0,5	0,5	0,5	-	-	-

ИК-спектры всех трех образцов шамозитов (рис. 65,66) в общих чертах идентичны, но в спектре уральского шамозита (обр. I239) относительная интенсивность полосы 470 см^{-1} больше. Кроме полос поглощения шамозита, в нем присутствуют полосы Fe_2O_3 , а в спектре образца I800-полосы поглощения бёмита ($\sim 10\%$).

После нагревания образцов до 300° (№ 646) и до 400° (№ I239, I800), в ИК-спектрах, кроме полос поглощения исходного шамозита, появляются полосы поглощения $\sim 500\text{ см}^{-1}$ и $\sim 900\text{ см}^{-1}$ нового силиката железа (Fe^{3+}).

Часть шамозита, вероятно, разрушается и становится аморфной: полосы исходного шамозита расширяются и появляются полосы H_2O , характерные для аморфной фазы. В ИК-спектрах, после нагревания образцов до 400° (№ 646) и 460° (№ I239, I800), увеличивается интенсивность полос поглощения нового силиката железа и аморфного шамозита при одновременном уменьшении интенсивности полос исходного шамозита. После нагревания образцов до 500° и выше, в их ИК-спектрах фиксируются дополнительные полосы поглощения, аналогичные полосам метакаолинита и фазы Al_2O_3 . В спектре образца из Ю.Урала эти фазы фиксируются уже при $550-600^\circ$, а в образце из коры выветривания КМА - только после $700-800^\circ$.

Таким образом, в принципе характер изменения шамозитов при нагревании одинаков, но в образце 646 все изменения при его нагревании в интервале температур до 500° происходят приблизительно на 50° раньше, чем это наблюдается в других образцах; после 500° более интенсивные изменения происходят в образце I239.

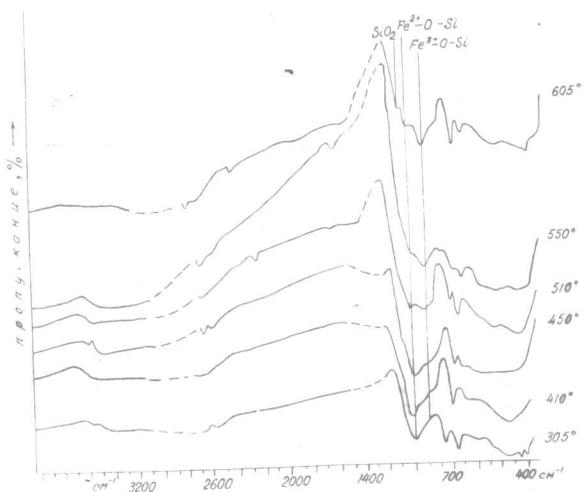


Рис. 66. Обр. I239. ИК-спектры поглощения прогретого до различных температур.

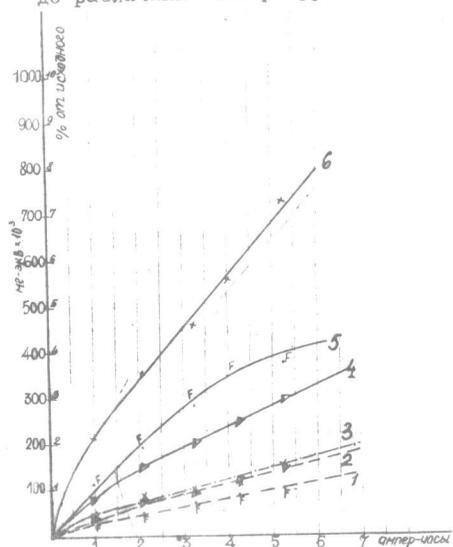


Рис. 67. Обр. I239. Переход элементов в раствор в процессе электродиализа.

В % от исходного содержания: 1- Fe_2O_3 ; 2- SiO_2 ; 3- Al_2O_3
 В мг-эквивалентах: 4- SiO_3^{2-} ; 5- Fe^{3+} ; 6- Al^{3+}

Изучение растворимости шамозитов в процессе электродиализа и селективного растворения дало следующие результаты (табл. 26).

При электродиализе образца I239, проведенном при pH 3,2-4,2 и навеске 3,0 г, растворение его сопровождается практически равномерным по сливам извлечением элементов в боковые камеры. За время электродиализа (5,25 а-ч) растворилось 1,51% глинозема, 1,47% кремнезема и 1,01% окиси железа. Отношения окислов элементов в растворах весьма близки к таковым в исходном образце (табл. 3, рис. 67). В пересчете на мг-эквиваленты, алюминия извлекается почти в 2 раза больше, чем железа и в 3 раза больше, чем кремния.

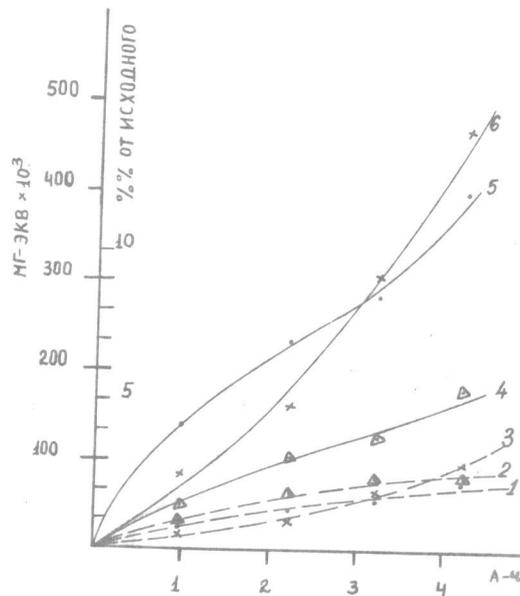


Рис. 68. Обр. I800. Переход элементов в раствор в процессе электродиализа.

В % от исходного содержания: 1- Fe_2O_3 ; 2- SiO_2 ; 3- Al_2O_3
 В мг-эквивалентах: 4- SiO_3^{2-} ; 5- Fe^{3+} ; 6- Al^{3+}

Опережающий вынос глинозема при одновременном выносе весьма близких количеств железа и кремнезема может свидетельствовать в пользу известной самостоятельности молекулы глинозема при определенной корреляционной связи двух других компонентов. По-видимому, этим можно объяснить тот факт, что рентгенографические исследования не обнаружили каких-либо различий в структуре исходного и подвергнутого электродиализу образца.

Поведение элементов при электродиализе образца I800 (табл. 27, рис. 68) в какой-то мере сходно с наблюдаемым в образце I239. И в этом случае (в тех же условиях) наблюдается почти равномерное извлечение каждого из элементов по сливам и довольно близкое (в % от исходного) их извлечение из образца: SiO_2 - 3,45%, Al_2O_3 - 2,89% и Fe_2O_3 - 2,41%. Тем не менее, порядок извлечения элементов здесь иной: кремнезем - глинозем-гидроксид железа.

Отношения окислов в исходном образце и в растворах близки между собой.

В пересчете на мг-эквиваленты, как и в других образцах, опережающим является алюминий - 0,47 мг-экв. против 0,40 мг-экв. для железа и 0,18 мг-экв. для кремния.

Сопоставление этих данных показывает, что кремнезем в образце № I800 ведет себя не совсем так, как в типично шамозитовом образце № I239, что может быть объяснено лишь присутствием значительного количества водного кремнезема, растворяющегося наряду с шамозитом.

Электродиализ образца 646 (табл. 28,29) проводился при различных pH: 3,2-3,9 и 3,8-II,5. В том и другом случае навески равны 2,0 г, через камеры прошло соответственно 4,97 и 5,14 а - часа электричества.

В процессе электродиализа образца при pH 3,5-3,9 (рис. 69) в боковые камеры, в пересчете на окислы (в % от исходного) переходит: алюминия 5,8I, железа 5,05 и кремния 3,63. Соотношения окислов элементов в растворах близки к таковым в исходном образце и мало изменяются от слива к сливу.

Таблица 26

Результаты электродиализа образца I239 (Ю.Ураш)

ОКИСЛИ	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	n.n.n.	Сумма	$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
	Вес. % в исх. пробе	20,34	1,04	27,52	2,78	33,04	2,46	11,65	98,83	0,51

Объем р-ров 250 мл, pH 3,2-4,2. Навеска = 3,0 г.

№ слива	Ампер-час	Извлечено элементов								Отношение в растворах			
		Mg		Fe ³⁺		Al ³⁺		Σ		SiO ₂ /Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	
		% от исх.	мг-экв.	% от исх.	мг-экв.	% от исх.	мг	% от исх.	мг	% от исх.	мг-экв.	мг-экв.	
I	0,99	2,42	0,397	0,081	3,92	0,328	0,114	3,87	0,469	0,227	0,68	0,62	0,99
2	1,10	2,15	0,353	0,072	2,25	0,188	0,077	2,15	0,261	0,126	1,00	0,96	0,96
3	1,16	1,47	0,241	0,048	2,43	0,204	0,091	1,32	0,221	0,106	0,81	0,61	0,75
4	0,99	1,47	0,241	0,048	1,75	0,146	0,066	1,65	0,200	0,097	0,89	0,84	0,94
5	1,01	1,45	0,238	0,047	1,725	0,145	0,027	2,98	0,355	0,172	0,50	2,00	1,70
Сумма	5,25	8,96	1,470	0,246	12,075	1,011	0,375	12,42	1,506	0,728	0,72	0,74	1,03

Результаты электролиза обр. 1800 (ЮМА)

ОКСИДЫ	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	п.п.п.	Сумма	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃
Вес. % в иск. пробе	16,00	0,11	27,61	44,44	3,01	10,70	101,87	0,576	0,361	0,622

Объем растворов 250 мл, рН = 3,2-4,2. Навеска 1,0 г

№ Ампер-часов	Извлечено элементов											Отношение в растворах			
	SiO ₂			SiO ₃ ²⁻			Fe ³⁺			Al ³⁺		SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	
	мг	% от исх.	мг-экв.	мг	% от исх.	мг-экв.	мг	% от исх.	мг-экв.	мг	% от исх.	мг-экв.	мг	% от исх.	мг-экв.
1	0,99	1,45	0,906	0,048	3,77	0,848	0,141	1,50	0,544	0,088	0,97	0,36	0,40		
2	1,23	1,70	1,062	0,057	2,40	0,540	0,091	1,25	0,452	0,073	1,36	0,71	0,52		
3	1,01	0,72	0,450	0,024	1,43	0,526	0,054	2,50	0,904	0,147	0,27	0,50	1,75		
4	0,97	1,65	1,030	0,055	3,07	0,692	0,115	2,75	0,994	0,161	0,60	0,54	0,90		
Сумма	4,20	5,52	3,448	0,184	10,67	2,406	0,401	8,00	2,894	0,469	0,69	0,52	0,75		

Результаты электролиза образца 646 ЮМА

ОКСИДЫ	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	п.п.п.	Сумма	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃
вес. % в иск. пробе	22,0	н/обн.	24,30	46,0	0,61	8,0	100,91	0,905	0,478	0,528

Объем р-ров 250 мл, рН = 3,2 - 3,9 Навеска 2,0 г

№ Ампер-часов	Извлечено элементов											Отношение в растворах		
	SiO ₂			Fe ₂ O ₃			Fe ³⁺			Al ³⁺		SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃
	мг	% от исх.	мг-экв.	мг	% от исх.	мг-экв.	мг	% от исх.	мг-экв.	мг	% от исх.	мг	% от исх.	мг-экв.
1	1,13	3,0	0,683	0,100	13,91	1,51	0,523	9,11	1,875	0,594	0,33	0,22	0,65	
2	1,19	3,82	0,668	1,127	8,84	0,96	0,331	6,94	1,425	0,407	0,55	0,43	0,78	
3	0,97	2,75	0,525	0,092	10,18	1,11	0,382	5,42	1,113	0,318	0,51	0,27	0,53	
4	1,08	4,37	0,994	0,145	10,26	1,12	0,386	4,06	0,835	0,238	1,08	0,43	0,40	
5	0,60	2,02	0,456	0,067	3,24	0,352	0,122	2,75	0,560	0,160	0,74	0,52	0,84	
Сумма	4,97	15,96	3,566	0,531	46,43	5,052	1,744	28,25	5,808	1,657	0,55	0,34	0,61	

Результаты электролиза образца № 646

Скоплен	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	MgO	п.п.п.	Сумма	SiO ₂ Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
Вес. % в исх. пробе	22,0	24,30	45,00	6,51	1,0	100,91	0,905	0,478
								0,528

Объем р-рое 250 мл, рН 3,8 - II, 5 Наслеска 2,0

№. № сли- вое	рН	Ампер- часы	Извлечено элементов			Отношение в растворах								
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ³⁺	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
			МГ	% ОТ ИСХ.	МГ ЭКВ.	МГ ИСК.	% ОТ ИСК.	МГ ЭКВ.	МГ ИСК.	% ОТ ИСК.	МГ ЭКВ.	МГ ИСК.	% ОТ ИСК.	МГ ЭКВ.
I	10-II,5	1,06	37,5	8,53	1,25	14,05	1,53	0,53	8,00	1,65	0,45	4,68	2,57	0,57
2	3,8	1,04	9,75	2,22	0,33	18,13	1,97	0,69	9,86	2,02	0,56	0,99	0,54	0,54
3	6-9	0,99	6,75	1,53	0,22	13,0	1,41	0,49	6,53	1,34	0,37	1,03	0,52	0,50
4	10-II	1,02	23,75	5,41	0,79	13,60	1,48	0,51	8,33	1,71	0,47	2,86	1,74	0,61
5	II-II,5	1,03	20,22	4,60	0,68	8,30	0,90	0,32	6,80	1,40	0,38	2,98	2,44	0,82
Сум- ма	-	5,14	97,97	22,29	23,27	67,08	7,29	2,54	39,52	9,12	2,23	2,49	1,46	0,59

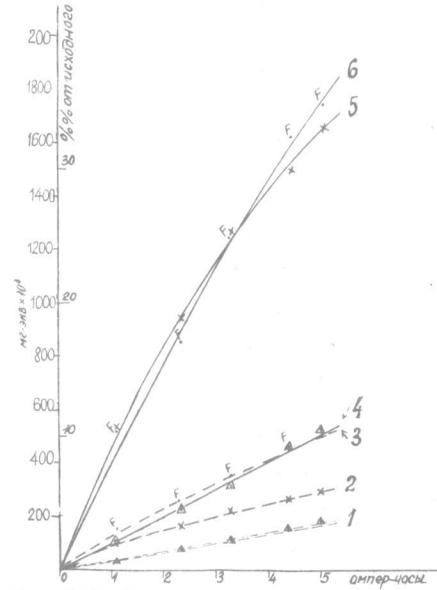


Рис. 69. Обр. 646. Переход элементов в раствор в процессе электролиза (рН 3,0).

В % от исходного содержания: 1- SiO₂; 2- Al₂O₃; 3- Fe₂O₃.
 В мг-эквивалентах: 4- SiO₂²⁻; 5- Al³⁺; 6- Fe³⁺

За время электролиза в боковые камеры перешло, в мг-экв, алюминия - 1,657, железа - 1,744 и кремния - 0,531. Таким образом, в данных условиях происходит относительное увеличение содержания кремнезема в осадке.

При растворении образца 646 в 1 н. HCl (6 сливов, в т.ч. первые 2 по 1,5 часа, остальные - по 3 часа), из него, согласно табл. 30, в раствор перешло 64,4% кремнезема, 65,71% глинозема и 82,60% окиси железа. Таким образом, по интенсивности извлечения элементы располагаются здесь в несколько ином порядке, чем при электролизе. По сравнению с последним, только за один первый слив (опыт 13/1) в кислотную вытяжку из образца переходит элементов больше, чем за весь электролиз. При этом, окиси железа и глинозема извлекаются примерно в равных количествах (68,04 и 62,3% соответствен-

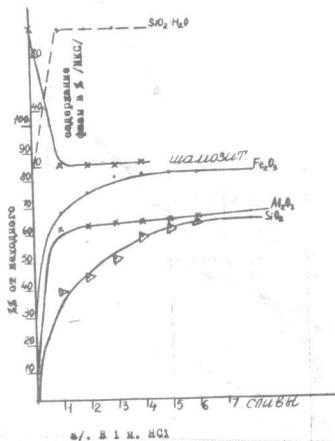
но), кремнезема же извлекается только 39,1%. В последующих сливах в раствор несколько интенсивнее начинает переходить кремнезем, общее извлечение которого достигает 64,38%, затем другие элементы.

Результаты дополнительного эксперимента по растворению этого же образца (2,0 г) в 10% соляной кислоте (4 слива по 1,5 часа каждый при нагревании на водяной бане), проведенного специально с целью изучения структурных изменений в процессе растворения, показывают, что конечным продуктом (после 4-го слива) является практически чистый аморфный кремнезем. Содержание SiO_2 в сухом остатке составляет 78,89%, Fe_2O_3 - 0,78%, глинозем же не был обнаружен. Следует отметить, что уже после первого слива потеря в весе составила 78,6% от исходного. При изучении осадка под бинокулярным микроскопом было установлено, что осадок состоит из смеси различно окрашенных зерен розового и белого цвета. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура зерен, окрашенных в розовый цвет, соответствует структуре кроншtedтита, а зерна белого цвета рентгеноаморфны. В сухом остатке после 4-го слива кроншtedтит не обнаружен. Зерен розового цвета нет.

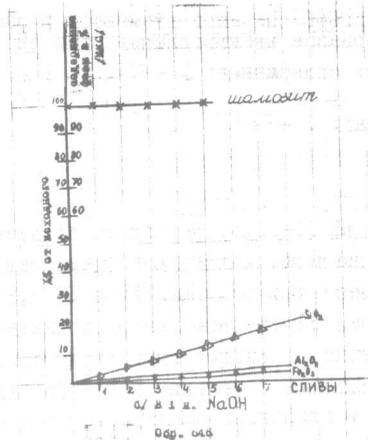
По данным ИК (рис. 70), после первой же обработки образца I н. соляной кислотой происходит практически полное разрушение шамозита за счет преимущественного перехода в раствор железа и алюминия. При этом одновременно происходит образование в осадке новой фазы, подобной $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Частичное увеличение относительной растворимости SiO_2 в последующих сливах обусловлено разрушением этой фазы.

Результаты электродиализа того же образца при pH 3,8-II,5 (табл. 29, рис. 71) несколько отличаются от электродиализа при pH 3,2-3,9. Количество кремнезема, перешедшего в раствор, увеличивается до 22,29%, глинозема - до 8,12% и окиси железа - до 7,29%. Изменяется порядок элементов по интенсивности их извлечения, отношения кремния к алюминию и железу в растворах и по сравнению с таковыми в исходном образце увеличиваются.

Следует отметить, что в этом электродиализе наибольшая интенсивность извлечения кремния относится именно к этапам,



а/. в 1 н. HCl



б/. в 1 н. NaOH

Рис. 70. Обр. 646. Растворимость в кислоте (а) и щелочи (б) и изменение соотношения фаз.

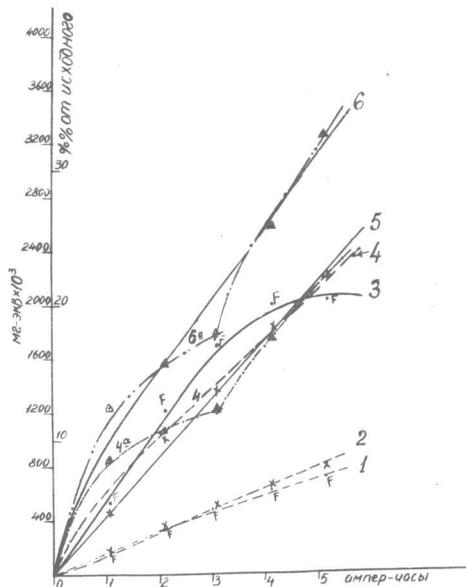


Рис. 71. Обр. 646. Переход элементов в раствор в процессе электродиализа при pH 3,9-II,0.

В % от исходного содержания: 1 - Fe_2O_3 ; 2 - Al_2O_3 ; 4 - SiO_2

В мг-эквивалентах: 3 - Fe^{3+} ; 5 - Al^{3+} ; 6 - SiO_3^{2-} .

проведенным при pH 10-II,5. Несколько большее, чем в предыдущем электродиализе, извлечение кремнезема, переходящего в анодную камеру при pH, сниженном до 3,8, может быть объяснено тем, что pH средней камеры понижается до этого значения постепенно, а каждый слив характеризуется значением pH, выдержанным в течение основного времени его проведения. Как и следовало ожидать, в следующем сливе (третьем) при pH 6-9 кремний переходит в анодную камеру в наименьшем количестве. Соотношения элементов в растворах близки к исходным в сливах с низким pH.

Рассмотрение приведенных в табл. 29 результатов показывает, что в щелочной среде из образца № 646 наиболее ин-

Таблица 30

Результаты селективного растворения образца № 646

Оxid	SiO_2		Al_2O_3		Fe_2O_3		Сумма		$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$		$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	
	мг	% от исх.	мг	% от исх.	мг	% от исх.	мг	% от исх.				
Вес. % в исх. пробе	22,0		24,3		46,0		8,0	100,3	0,905	0,479	0,526	

Нанеска 2,0 г. Время обработки проб в опытах 13/1, 13/2, 14/1, 14/2- I, 5 часа в остальных - 3 часа

№ оп-тов	Извлечено элементов						Отношение в растворах					
	SiO_2		Al_2O_3		Fe_2O_3		$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$		$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$		$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	
	мг	% от исх.	мг	% от исх.	мг	% от исх.						
	Реагент - HCl											
13/1	172,00	39,10	302,50	62,30	626,00	68,04	0,57	0,27	0,48	0,27	0,48	0,07
13/2	24,46	5,58	4,68	0,98	71,50	7,78	5,23	0,24	0,07	0,24	0,07	0,09
13/3	31,50	7,17	4,20	0,86	49,80	5,36	7,51	0,64	0,09	0,64	0,09	0,51
13/4	31,50	7,17	4,00	0,82	7,90	0,86	7,88	3,99	0,51	3,99	0,63	0,81
13/5	14,25	3,24	1,95	0,40	8,08	0,33	7,31	4,63	0,63	4,63	0,81	0,81
13/6	9,75	2,22	1,73	0,35	2,13	0,23	5,62	4,58	0,81	4,58	0,81	0,42
Сумма	283,46	64,88	319,06	65,71	759,91	82,60	0,89	0,37	0,42	0,37	0,42	0,76
	Реагент - HNaOH											
14/1	11,33	2,59	0,25	0,052	0,27	0,029	45,30	0,98	0,98	42,00	0,98	0,60
14/2	12,40	2,82	0,24	0,050	0,40	0,044	51,70	0,60	0,60	31,00	0,60	0,71
15/3	10,65	2,43	0,25	0,052	0,35	0,037	42,70	0,48	0,48	80,50	0,48	0,58
14/4	12,00	2,73	0,30	0,052	0,62	0,067	40,00	0,48	0,48	19,45	0,48	0,48
14/5	10,50	2,49	0,20	0,041	0,40	0,044	52,30	0,50	0,50	25,25	0,50	1,37
14/6	11,50	2,62	0,60	0,12	0,32	0,035	19,20	0,52	0,52	35,95	0,52	0,62
14/7	11,20	2,56	0,25	0,052	0,40	0,044	40,75	0,62	0,62	25,50	0,62	0,76
Сумма	79,58	18,24	2,09	0,432	2,76	0,30	38,10	0,76	0,76	28,91	0,76	0,76

тенсивно извлекается кремний, затем алюминий и железо, что должно привести к относительному обогащению осадка железом. Результаты селективного растворения в I н.щелочи, приведенные в табл. 30 и на рис. 70, также показывают, что в этих условиях в наибольшей мере из образца извлекается кремнезем (18,24%), затем алюминий (0,43%) и железо (0,30%).

Отношение кремнезема к глинозему и окиси железа достигает соответственно 51,7 и 35,9, что во много раз выше, чем в исходном образце. Отношение глинозема к окиси железа близко к исходному.

По данным ИКС, в результате обработки образца 646 щелочью и происходящего при этом преимущественного извлечения из него кремнезема образуется и накапливается в осадке "дефектный" шамозит (с несколько расширенными полосами поглощения).

2. КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Проведенные экспериментальные исследования, включающие определение потерь веса и изменений кристаллических структур при термической и химической обработке мономинеральных образцов бёмита, шамозита и каолинита, а также их смесей, дали следующие результаты.

1. Потери веса бёмита, которые, в основном, можно отнести на счет дегидратации вследствие удаления конституционной воды (по реакции типа $\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$), происходят, как правило, в узком температурном интервале от 460 до 500-520° и сопровождаются образованием безводной кристаллической фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со шпинелеподобной структурой. Если в бёмите присутствует фаза $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (обр. 417, фр. 2), то его дегидратация, а соответственно и переход в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, происходят при более высокой (550°) температуре. Если же присутствует тонкодисперсная фаза водной окиси алюминия, то бёмит (обр. 59) начинает дегидратироваться при более низкой (460°) температуре.

2. Потери веса у шамозитов происходят в широком (100-550°) температурном интервале с переходом минерала сначала в аморфный продукт, а затем, при 550°, в безводную

кристаллическую фазу $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, близкую к структуре шпинели. При 300-400° цвет шамозитов изменяется от зеленовато-серого до коричневого, что связано с окислением двухвалентного железа. При этом наблюдается уменьшение параметра элементарной ячейки шамозита и увеличение его ϵ .

3. Потери веса у каолинита отмечаются в интервале температур 100-500°. До 450° теряется адсорбционная молекулярная вода, не изменяя структуры минерала. При 500° происходят наибольшие потери веса за счет удаления гидроксильных групп (ОН), сопровождающиеся переходом в безводную кристаллическую фазу - метакаолинит.

4. При нагревании образцов шамозит-бёмитового или каолинит-бёмитового состава наблюдается некоторое различие в их поведении в зависимости от количественного соотношения минеральных компонентов. Если примесь шамозита к бёмиту меньше 10%, то потери веса за счет шамозита, по-видимому, можно отдельно не учитывать и отнести их к бёмиту: общие потери веса шамозита составляют немногим больше 1%, а при каждой температуре они не будут превышать 0,1-0,2%. Наибольшие потери веса у таких образцов происходят при 500°, после чего на дебаеграмме фиксируется фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со структурой шпинели. Если бёмит загрязнен шамозитом более чем на 35-40% (обр. 38), то потери в весе отмечаются уже с 200°, а максимальные потери приходится на 450 и 500° - максимумы потерь веса мономинеральных шамозита и бёмита. На дебаеграмме в этом случае отмечается появление фазы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ со шпинелеподобной структурой. Что касается образцов бёмита с примесью каолинита до 10% (обр. 34), то основные потери веса происходят у них в тех же температурных интервалах, что и у мономинеральных образцов бёмита.

5. Потери веса, происходящие в образцах после нагревания их выше 550°, связаны с удалением молекулярной воды, фиксируемой на ИК-спектрах минералов сразу же после первой значительной потери их веса. При этом, как правило, в ИК-спектрах поглощения отмечается появление аморфной фазы, к которой и приурочена молекулярная вода. Ее удаление происходит небольшими (0,5%) порциями в значительном температурном интервале. В данном случае наблюдается полная аналогия

с водой аморфного вещества, отмеченной ранее при изучении кристаллогидратов и цеолитов (Е.В.Рожкова, К.С.Ершова, Л.С.Солнцева, Г.А.Сидоренко, 1971).

Сопоставление данных, полученных при изучении растворимости минералов методами электродиализа и селективного растворения, показывает, что наименее растворимым минералом (в условиях проведения опытов) является бёмит, наиболее растворимым — шамозит. Каолинит по растворимости занимает промежуточное положение.

В процессе электродиализа преимущественно бёмитовых образцов (№№ 49, 34) в раствор переходят в основном элементы, связанные с минералами-примесями (шамозит, каолинит).

Из обр. 49 в раствор переходит преимущественно кремнезем, затем глинозем и окись железа. Из обр. 34, также в большем количестве, по сравнению с другими элементами, извлекается кремнезем, затем окись железа и алюминий. Преимущественное извлечение кремнезема из обр. 49 связано не только с растворением шамозита, присутствующего в виде включений в бёмите, но и с растворением $SiO_2 \cdot nH_2O$, также присутствующей в образце в качестве примеси, а из обр. 34 — в основном из-за содержащегося в нем каолинита. Большой общий вынос элементов из обр. 49, по сравнению с обр. 34, обусловлен тем, что последний до электродиализа обработан соляной кислотой и из него удален почти весь шамозит.

Сопоставление данных о растворимости бёмитовых образцов показывает, что наименее подвижным их компонентом является глинозем.

Изучение растворимости шамозитов (обр. 646, 1800, 1239) в процессе электродиализа позволило установить, что наиболее растворимым является инфильтрационный шамозит КМА (обр. 646), наименее растворимым — из южноуральского осадочного бокситового месторождения (обр. 1239). Метасоматический шамозит из зоны бокситов (обр. 1800) занимает промежуточное положение. Тем не менее, закономерность выноса элементов в раствор для всех шамозитов практически одна и та же. В весовых количествах в раствор в первую очередь переходит железо, затем алюминий и кремний.

Эти наблюдения вполне увязываются с приведенными выше данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым инфильтрационный шамозит имеет менее упорядоченную структуру, чем осадочный. Шамозит из зоны бокситов КМА по структуре значительно ближе к осадочному, чем к инфильтрационному.

Растворимость образцов, представленных смесью минералов, находится в прямой зависимости от характера и свойств слагающих их компонентов (бёмит, шамозит, каолинит) и от количественных их соотношений.

Сопоставление данных электродиализа и селективного растворения образцов в 1 н. соляной кислоте (при t до 100°) показывает, что закономерность извлечения элементов в раствор в обоих случаях почти всегда совпадает, несмотря на то, что количество элементов, извлекаемых в течение электродиализа (до 7 ампер-часов), значительно меньше чем за время первой обработки (1,5 ч.) кислотой. Следует отметить, что в эту кислотную вытяжку обычно переходит до 60–90% всего извлекаемого в раствор количества компонентов.

Результаты экспериментов показывают, что при селективном растворении преимущественно бёмитовых образцов (например, обр. 417) из них наименее интенсивно извлекается глинозем, а наиболее интенсивно — окись железа и кремнезем. По данным ИКС, переход элементов в раствор сопровождается разрушением структуры шамозита, а бёмит сохраняет свою структуру.

Из образца (504), представленного преимущественно каолинитом с примесью бёмита, несколько интенсивнее, чем из бёмитовых с примесью шамозита образцов, извлекается глинозем, а кремнезем — примерно в таком же количестве. Извлечение его (в % от исходного), по сравнению с шамозитами, несколько ниже. Растворение этого образца в HCl сопровождается разрушением структуры каолинита.

Из шамозита (обр. 646), при его растворении в 1 н. HCl , как и при электродиализе, в первую очередь извлекается железо, затем алюминий и кремний. На разных стадиях растворения шамозитов в соответствующих условиях (при интенсивном растворе-

нии), по-видимому, могут образовываться промежуточные соединения с различной структурой.

Таким образом, как в кислой, так и в щелочной среде растворение образцов сопровождается выносом элементов практически исключительно за счет шамозита или каолинита с образованием дефектных их структур.

В кислой среде конечным продуктом растворения преимущественно бёмитовых и каолининовых образцов является глинозем, бёмит-шамозитовых — аморфный кремнезем.

В щелочных условиях, по данным ИКС, конечными продуктами растворения преимущественно бёмитовых, каолининовых и шамозитовых образцов являются $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (бёмит) и окислы железа. Анализируя приведенные здесь экспериментальные данные, следует, как нам кажется, сопоставить их с данными, которые в значительно отличающихся условиях получил Ж.Педро (М., 1971) при экспериментальном исследовании геохимического выветривания кристаллических пород. Несмотря на то, что опыты по изучению растворимости (разрушения) гранита, базальта и др. пород проводились Ж.Педро в чистой воде или воде, содержащей то или иное количество CO_2 и других газов, их результаты в смысле общей направленности процессов не расходятся с полученными нами при кислотно-щелочном разложении алюможелезо-кремнистых образований, какими являются бокситы. В целом, при растворении бокситов наблюдаются определенные количественные соотношения элементов в растворах и тенденция к преимущественному извлечению отдельных из них при разрушении тех или иных минеральных компонентов. В частности, Ж.Педро также отмечает, что особой подвижностью отличается SiO_2 . В ряде случаев по скорости перехода в раствор SiO_2 опережает даже щелочные элементы. В коллоидной фракции им обнаружено до 82% SiO_2 и 16% Al_2O_3 . В то же время Педро подчеркивает, что в замкнутом цикле, имитирующем повышение концентрации ряда элементов, в частности кремнезема, за счет упаривания раствора создаются условия, при которых начинается образование коллоида и его коагуляция (см. также Н.М.Страхов, 1954), а при определенных соотношениях с породообразующими элементами — образование глинистых минералов.

Приведенные авторами настоящей работы экспериментальные данные свидетельствуют в пользу возможности хемогенного образования новых минеральных компонентов и их ассоциаций, хотя не исключают и того, что в ряде случаев появление нового компонента, отмечаемое тем или иным видом анализа, обусловлено относительным увеличением его содержания за счет растворения других, менее стойких соединений (продуктов).

С целью уточнения возможного характера взаимодействия основных элементов бокситов, нами, наряду с изучением растворимости минеральных компонентов последних, было проведено изучение концентрационных пределов осаждения алюминия и кремния, как это ранее (Щербак, 1963) проведено для железа и ряда других элементов.

Определение концентрационных пределов осаждения алюминия было проведено на основе потенциометрического титрования растворов. Изменение pH в широком диапазоне (до 11,0) проводилось прибавлением $NaOH$ или NH_4OH к исходным кислым растворам. При этом определяли моменты не только начала, но и "полного" осаждения гидроокиси алюминия, а при дальнейшем повышении pH — растворения осадка. Данные потенциометрического титрования растворов сернокислого алюминия с концентрациями 10,0-1,0-0,5-0,1-0,01-0,001-0,0005-0,0001 и 0,00005 г/л представлены на сводном графике (рис. 72). На этот же график нанесены полученные нами экспериментальные данные для железа и кремнезема.

При рассмотрении графика легко можно убедиться в том, что уменьшение концентрации алюминия и железа в растворе приводят к постепенному повышению pH начала и полного осаждения элементов. Из этого следует, что, по мере уменьшения концентрации алюминия или железа, они могут переноситься водами в растворенном состоянии при более высоких значениях pH. К этому следует добавить, что при концентрации алюминия меньше $1-4 \cdot 10^{-5}$ г/л и железа $< 1,5 \cdot 10^{-4}$ г/л соединения этих элементов не выпадают в осадок ни при каких значениях pH.

Как известно, гидроокись железа, выпавшая в осадок при той или иной концентрации элемента в растворе, не растворяется в избытке щелочей. Гидроокись алюминия, напротив,

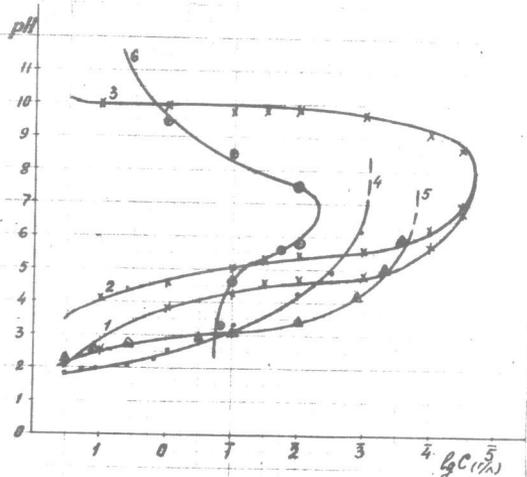


Рис. 72. График зависимости pH осаждения — концентрация. 1 — pH начала осаждения $Al(OH)_3$; 2 — pH "полного" осаждения $Al(OH)_3$; 3 — pH растворения $Al(OH)_3$; 4 — pH начала осаждения $Fe(OH)_2$; 5 — pH начала осаждения $Fe(OH)_2$; 6 — pH осаждения кремнезема.

растворяется. По мере уменьшения концентрации алюминия в растворах, pH начала и полного осаждения заметно возрастают, pH растворения, наоборот, медленно снижается, пересекаясь с другими кривыми примерно в точке с pH около 8,0-8,2 и концентрацией меньше $5 \cdot 10^{-5}$ г/л.

Сопоставление полученных для алюминия экспериментальных данных с приведенными в литературе (У.Д.Келлер, 1963, Г.Окамото, 1963, К.Б.Краускопф, 1963; Е.Н.Егорова, 1959 и др.) показывает, что зона устойчивости (наименьшей растворимости) осадка (гидроокиси) для каждой данной концентрации, вплоть до минимальной, при которой еще происходит его образование, находится в своем интервале значений pH, смещаясь (по точкам "полного" осаждения гидроокиси) примерно от 4,0 при концентрации алюминия 10 г/л до 6,7-7 при концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ г/л. Полнота осаждения алюминия, как показывают результаты химического анализа равновесных с осадком растворов, при различных их pH значительно изменяется:

Содержание алюминия в исходном р-ре, г/л	pH р-ра	Время установления равновесия, сутки	Содержание, г/л	Время установления равновесия, сутки	Содержание, г/л
2,8	3,15	I	0,076	90	0,071
2,8	5,20	I	0,036	90	0,030
2,8	7,10	I	0,0005	90	0,0004
2,8	7,80	I	0,0006	90	0,0004
2,8	9,80	I	0,0037	90	0,0034

Эти данные свидетельствуют в пользу того, что при изменении pH до 7,0-7,1 концентрация алюминия в растворе над осадком все еще на порядок выше той, при которой осаждение его уже не осуществляется. При более низких или высоких pH в растворе над осадком содержится еще большее количество алюминия. Поскольку осаждение и растворение алюминия происходит постепенно, в соответствии с изменением pH среды, можно предположить, что в определенной обстановке часть его может оказаться в осадке, тогда как другая часть, в общем, довольно значительная, может оставаться в растворе и переноситься вместе с ним. Дополнительным подтверждением этому могут служить результаты электродиализов раствора сернокислого алюминия, равновесного с осадком, осажденным 1%-ным р-ром NH_4OH . Электродиализ был проведен сразу после осаждения гидроокиси и через 15 дней.

Электродиализ раствора над свежесосажденным осадком, проведенный при pH 7,05-7,10 и исходном содержании алюминия в средней камере $3,6 \cdot 10^{-4}$ г/л, показал, что в катодную камеру объемом 250 мл за 0,47 ампер-часа было перенесено алюминия 0,124 мг, т.е. несколько больше количества, содержавшегося в растворе. В то же время, из раствора над осадком, осажденным за 15 дней до электродиализа, за 1,2 ампер-часа в катодную камеру в тех же условиях перешло только 0,098 мг алюминия. Эти данные свидетельствуют о довольно высокой подвижности свежесосажденной гидроокиси алюминия и частичном ее растворении по мере уменьшения концентрации в растворе над осадком, а также об уменьшении растворимости осадка по мере его старения.

После осаждения гидроокиси железа, в равновесном растворе над осадком также остается значительное его количество. В частности, при pH 6,8-7,1 содержание железа достигает 1,4-0,9 мг/л. Поскольку гидроокись железа растворима только в кислой среде, то при pH, характерных для природных вод (8-9,5), растворимое железо может переноситься ими только в количествах меньше $1-5 \cdot 10^{-4}$ г/л (в присутствии карбонатов - $2 \cdot 10^{-5}$ г/л).

Как уже упоминалось выше, по литературным данным, pH осаждения коллоидного кремнезема в присутствии небольшого количества Al_2O_3 равен 4,0, т.е. соответствует порогу начала коагуляции чистой гидроокиси алюминия при значительных его концентрациях.

В то же время, характер осаждения молекулярно-диспергированного кремнезема примерно соответствует установленной нами для гидроокиси алюминия зависимости "pH осаждения-концентрация". Полученные нами ориентировочные экспериментальные данные показывают, что примерно в таком же порядке, как осаждение молекулярно-диспергированного кремнезема алюминием, в растворе увеличивается до определенного предела и содержание коллоидального кремнезема при повышении pH щелочью. Так, при концентрации кремнезема 130 мг/л увеличение pH раствора от 2,9 до 3,15 приводит к некоторому увеличению плотности конуса Тиндаля, исчезающему при pH около 8,5. Такая же картина наблюдается (после двухнедельного стояния) и при концентрации растворенного кремнезема до 10 мг/л (pH -6,85).

Практически полное исчезновение конуса при уменьшении концентрации кремнезема происходит при pH 7,4-7,6.

При концентрации кремнезема меньше 10 мг/л подобное явление не наблюдается.

Следует отметить, что в растворе над осадком при различных pH были найдены значительно меньшие количества растворимого кремнезема, чем приведенные в цитированной литературе, а именно:

pH	1,0	2,3	5,0	8,0	11,0
мг/л	6,5	5,5	16,0	24,0	640,0

Интересно отметить, что в растворах средних камер электролизаторов при pH 3,2-4,2 содержание кремния, алюминия и железа, в пересчете на окислы, соответственно достигает 8-26 мг/л, 0,6-15 мг/л и 1-20 мг/л. При pH 11,0 содержание растворимых глинозема и кремнезема достигает соответственно 130 и 134 мг/л. Это свидетельствует о возможности нескольких иных соотношений между глиноземом и кремнеземом, чем это отмечается в литературе.

Приведенные выше данные показывают, таким образом, что алюминий, кремний и железо могут присутствовать в водах в растворенном состоянии и переноситься ими в довольно значительном количестве.

Близость условий, в которых соединения этих элементов устойчивы в растворах или выпадают в осадок, позволяет говорить, при рассмотрении механизма их накопления, о предпочтительности процесса совместного соосаждения гидратированных их соединений. Количественные соотношения элементов в осадкообразовании, очевидно, определяются как их соотношениями в исходных растворах, так и степеню изменения конкретных условий - физических и физико-химических параметров системы. Порядок же осаждения элементов, как и обратный процесс-разрушение пород или руд, - могут определяться направленною изменением исходных условий. Как это следует из приведенных на рис. 72 результатов, в одних случаях определяющим может быть подщелачивание растворов - переход из кислой области в щелочную, и тогда в области значительных концентраций в осадок может сначала выпасть только железо, затем кремний и алюминий. В других случаях - при переходе из сильно щелочной области в кислую, - вначале в осадок может выпасть Al, затем Si (Fe в их р-ре $< x \cdot 10^{-5}$ г/л). С другой стороны, при малых концентрациях могут образоваться бескремнистые железо-алюминиевые осадки, или осадки, содержащие только алюминий, а при увеличении концентраций выше $x \cdot 10^{-5}$ г/л и постоянном pH, например 5-6, могут образовываться осадки, последовательно накапливающие алюминий, затем железо и затем уже кремний. Таким образом, изменение физико-химических условий является, очевидно, основным фактором, определяющим как соотношение элементов в минеральных компонентах бокситовых и других руд, так и цикличность процессов осадкообразования.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бокситовая элювиальная кора выветривания КМА представляет собой уникальное образование по степени развития в ней бёмита. Своеобразной ее особенностью является также ассоциация бёмита с минералами группы шамозита. Каждый из компонентов этой ассоциации обладает различной характеристикой как с точки зрения количественного соотношения элементов в нем, так и индивидуальной изменчивости свойств. Естественно, что эта изменчивость является следствием условий образования и последующего взаимодействия минералов с окружающей средой, в связи с чем при изучении минеральных ассоциаций в каждом из объектов приходилось иметь дело с компонентами, характеризующимися различными этапами их преобразования (бёмит тонкодисперсный, крупнокристаллический, тесно ассоциирующий с другими минералами).

Как отмечалось выше, основным рудным минералом изучаемых месторождений КМА является бёмит. В значительно меньшем количестве встречается гиббсит, а диаспор — редкая находка. Одной из особенностей месторождений КМА является то, что здесь встречаются кристаллы бёмита до 100 мк — во много раз крупнее по сравнению с бёмитами других бокситовых месторождений, изучавшихся советскими или зарубежными исследователями. Это создает благоприятные возможности для изучения состава и кристаллохимических особенностей его с различной степенью детальности.

Для изучения минералов бокситов КМА авторами впервые был применен комплекс различных, в том числе новейших физических методов исследования: наряду с центрифужным анализом, химическим анализом, электролизом и селективным растворением были применены электронное микрозондирование (рентгеновский микроанализатор), рентгеновская дифрактометрия, инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия и др.

В ряде случаев применение этих методов оказалось возможным после существенной их доработки применительно к

конкретным объектам или после разработки специальных методик, как, например, полуконтактного определения фазового состава тонкодисперсных руд.

Для отделения бёмита от его постоянных спутников — шамозита и каолинита — использовался центрифужный анализ с применением тяжелых жидкостей различного удельного веса. При этом удавалось получить минеральные фракции, обогащенные бёмитом на 80–90%.

Новые сведения были получены с помощью рентгеновского микроанализатора с электронным зондом, впервые примененного авторами для изучения тонкодисперсных минералов бокситов. Удалось показать, что совершенно чистые, прозрачные участки бёмита состоят только из Al_2O_3 (до 85%), что соответствует теоретическому составу этого минерала. Удалось также установить природу тонкодисперсного бёмита, который, как оказалось, представляет собой тончайшую смесь с шамозитом и другими минералами. В связи с этим, по мнению авторов, его правильнее называть "бёмитовым веществом".

С помощью электронного и сканирующего микроскопа удалось изучить детали строения кристаллов бёмита, что дало превосходные доказательства совершенной спайности его кристаллов и своеобразия их формы.

При изучении бёмита КМА под микроскопом было установлено не свойственное ему довольно высокое двупреломление в отдельных кристаллах. Так, например, в воднопрозрачном бёмите оно достигает 0,024 против обычных 0,013–0,018.

В результате исследований было установлено, что с увеличением содержания бёмита в боксите количество алюминия в шамозите значительно уменьшается по сравнению с шамозитами, состав которых соответствует теоретическому. Таким образом, соотношение алюминия и железа в шамозите изучаемых руд изменяется в зависимости от соотношения самих минеральных компонентов.

Сопоставление шамозитов различного генезиса (инфильтрационный и метасоматический КМА и из осадочного м-ния

Ю. Урала) показало, что они различаются как по содержанию глинозема, так и по кристаллической структуре и поведению при нагревании. Переход их в безводную кристаллическую фазу со структурой шпинели происходит при 460–550⁰, что, по-видимому, связано с различием их исходных структур (преобладание моноклинной или гексагональной формы).

Для изучения поведения основных рудообразующих минеральных компонентов бокситов были привлечены методы электролиза и селективного растворения.

Установлено, что извлечение элементов в раствор происходит преимущественно за счет растворения примесей — шамотита и каолинита. В кислых и слабокислых средах наблюдается преимущественный, по сравнению с алюминием, вынос в раствор железа и кремния и относительное обогащение осадка алюминием. Процесс может существенно дополняться осаждением — с последующей кристаллизацией в бёмит на бёмитовом субстрате — части алюминия, поступающего в раствор при разрушении минералов-примесей. Разрушение минералов сопровождается образованием новых минеральных фаз — водного глинозема и водного кремнезема. Водный глинозем присутствует, как примесь, главным образом в бёмитовом веществе, водный же кремнезем — как в бёмитовом веществе, так и в хорошо окристаллизованном бёмите. Эти фазы оказывают существенное влияние на физические и, следовательно, на технологические свойства бёмита.

Установлено также, что при pH растворов, близких к pH природных вод, в них могут накапливаться и ими же переноситься в растворенном состоянии к местам разгрузки значительные количества Al, Fe, Si, намного большие, чем обычно обнаруживаемые в открытых водных бассейнах. В благоприятных условиях элементы могут выпадать в осадок не только раздельно, но и в результате соосаждения.

ЛИТЕРАТУРА

Аллен В.Т. Петрографические зависимости в некоторых типичных бокситовых и диаспоровых месторождениях. В сб. "Происхождение бокситов". ИЛ, 1959.

Архипенко Д.К., Плеханова Е.А. Инфракрасные спектры каолинита и продукта его гидратации. Изв. Сиб. отд. АН СССР, №3, 1961, 1961.

Бардоши Г. Геология бокситов месторождений Венгрии. Изв. АН СССР. Сер. геол. № 9, 1957.

Бардоши Г. Метод количественного минералогического анализа бокситов и латеритов с помощью рентгеновского дифрактометра. Литология и полезные ископаемые № 6, 1968.

Бенеславский С.И. Бёмит и его породообразующая роль в бокситах. Изв. АН СССР. Сер. геол. № 4, 1952.

Бенеславский С.И. Вторичные процессы — важнейший фактор формирования бокситовых руд. В кн. "Кора выветривания", вып. 4, 1962.

Бенеславский С.И. О вещественном составе бокситов Белгородской области. "Разведка и охрана недр", № 1, 1965.

Бенеславский С.И. О природе свободного кремнезема в бокситах. Труды ВАМИ, № 65–66, Л., 1969.

Богатырев Г.А. Минералого-петрографическая и геохимическая характеристика нижнемезозойских платформенных бокситов Средней Азии. Литология, № 1, 1970.

Болдырев А.И., Поваренных А.С. ИК-спектры поглощения важнейших окислов. ЗВМО, ч. 97, вып. 1, 1968.

Бонштедт-Куплетская Э.М., Влодавец Н.И. Бёмит из нефелиновых пегматитов Вишневых Гор на Среднем Урале ДАН СССР, вып. 49, № 8, 1945.

Боровский И.В., Рыдник В.И. К методике количественного локального рентгено-спектрального анализа. ЗЛ, № 8, 1967.

Бриндли Г.В., Каолиновые, серпентиновые и родственные им минералы. В кн. "Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов." Мир, 1965.

Брегг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. "Мир", 1967.

Бушинский Г.Г. Как решалась проблема бокситов в СССР. Геология рудн.-м-ний, т. IX, вып. 6, 1967.

Вишняков С.Г. История глиноземных минералов в бокситовых породах. ДАН СССР, вып. 88, № 3, 1955.

Вишняков С.Г., Одокий Б.Н., Сиротин В.И. Бокситоносность Курско-Воронежской антеклизы. Труды Межобластного геологического совещания по геологии и полезным ископаемым, ЦС. Изд-во ВГУ, Воронеж, 1964.

Вишняков С.Г., Сиротин В.И. Древняя латеритная глиноземная кора выветривания территорий КМА. В кн. "Кора выветривания", вып. 8, 1967.

Вольнец Ф.К., Воробьев В.Т., Сидорова Е.А. ИК-полосы поглощения в кристаллах корунда. ЖПС, № 6, 1969.

Гинзбург И.М., Никитина А.П. Продукты выветривания некоторых хлоритов СССР. В кн. "Кора выветривания", вып. 2, 1956.

Гладковский А.К., Храмов В.Н. Гибсит в бокситах района Курской магнитной аномалии и его генетическое значение. Минералогический сб-к Ин-та геологии и геохимии. Уф АН СССР, № 8, 1968.

Грицаенко Г.С. Электронная микроскопия. Современные методы минералогического исследования, ч. №1, "Недра", М. 1969.

Дир У.А., Хаук Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. "Мир", т. 3 и т. 5, 1966.

Егорова Е.Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. АН СССР, 1959.

Зеленов К.К. Геохимия алюминия и титана в областях вулканической деятельности островных дуг. В сб. Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1961.

Зеленова О.И. Сульфатно-глеевый катагенез в меловых красноцветях Бадкыза. В кн. "Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов". "Наука", 1966.

Зиборова Т.А., Храмов В.Н. Опыт применения ИК-спектрометрии при изучении происхождения и изменения бокситов. Сб-к "Геология и полезн. ископаемые Урала", ч. I, Свердловск, 1969.

Келлер У.Д. Основы химического выветривания. В сб-ке, "Геохимия литогенеза". ИЛ, М., 1963.

Киселев И.М. Инфракрасные спектры дегидратированного каолина и продуктов его переработки. ЖФХ, № 10, 1969.

Колченова Е.В., Карюкина В.Н. К методике выделения тонкодисперсных минералов из бокситов Каменского района (Урал). Советская Геология, № 29, 1948.

Клекль В.Н., Никитина А.П., Сиротин В.И. О генезисе бокситов КМА. Разведка недр, 1965, I.

Колесова В.А., Рыскин Я.И. ИК-спектры поглощения диаспора, бёмита. ЖСХ, № 6, 1962.

Краускопф К.Б. Геохимия кремнезема в среде осадкообразования. Сб-к "Геохимия литогенеза". ИЛ. М., 1963.

Куковский Е.Г., Пластинина М.А., Федоренко Ю.Г. О природе воды в слоистых силикатах. Инфракрасная спектроскопия групп в диоктаэдрических слоях I:I. Конструкция и свойства минералов. Республ. межвед. сб-к, вып. 3, 1969.

Кульчицкий Л.И. К изучению кристаллохимии высокодисперсных алюмосиликатов. Тр. Всес. ин-та гидрогеологии и инженерной геологии. Новая серия, № 9, 1964.

Куренкина И.Е. Некоторые черты геохимии пород и руд Гостищевского месторождения. Сб-к "Вопросы геологии, инженерной геологии и гидрогеологии месторождений КМА". АН СССР, 1961.

Левандо Е.П. Сравнительное изучение природного бёмита из Тихвинских и Французских бокситов и искусственного бёмита. Тр. Совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. АН СССР, 1940.

Левандо Е.П. Химико-минералогическая классификация гиббсит-бёмитовых бокситов Тихвинского типа. М-лы по литологии, ВСЕГЕИ. Госгеолтехиздат. Новая серия. Вып. 2, 1956.

Лисицына Н.А., Пастухова М.В. Вторичная минерализация в коре выветривания Туркменских и Северо-Казахстанских месторождений бокситов. Геология рудн.-м-ний, т. I, вып. I, 1961.

Макаров В.Н. О соотношении условий образования и химизма хлоритов. Минералогический сб-к Львовского Ун-та № 22, вып. 2, 1968.

- Морачевский Ю.В. и др. Фазовый химический анализ руд и минералов. ЛГУ, 1962.
- Никитина А.П. Каолинизация и бёмитизация в коре выветривания хлоритовых сланцев Яковлевского месторождения КМА. В кн. "Ма-лы совещания по исследованию и использованию глин". Львовский Гос. Ун-т, 1957.
- Никитина А.П. Древняя латеритная кора выветривания докембрийских пород Воронежской антеклизы. В кн. "Латериты". "Недра", 1964.
- Никитина А.П., Сиротин В.И. О шамозитизации в латеритной коре выветривания Белгородского района. В кн.: "Древние продуктивные коры выветривания". "Наука" вып. 8, 1967.
- Никитина А.П. Древняя кора выветривания кристаллического фундамента Воронежской антеклизы и ее бокситоносность. "Наука", 1968.
- Одокий Б.Н. Распространение, генезис и перспектива поисков бокситов в пределах Воронежской антеклизы. ВГУ, Воронеж, 1964.
- Окамото Г. и др. Свойства кремнезема в воде. В сб. "Геохимия литогенеза" ИЛ, М., 1963.
- Педро А. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. "Мир", Москва, 1971.
- Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Тр. ин-та геол. наук АН УССР. "Наукова Думка", 1966.
- Ремизов В.И. Электрономикроскопическое изучение морфологии минералов бокситов. Минералогич. сб-к Львовского Гос. Ун-та, № 20, вып. 1, 1966.
- Ренгартен Н.В., Бёмит с Северного Кавказа. ДАН СССР, вып. 69, 1949.
- Рожкова Е.В. Применение центрифужного анализа для изучения минералогического состава бокситов. Сб.-к "Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов". Госгеолтехиздат, 1957.
- Рожкова Е.В. Промышленные бокситы Северного и Южного Урала (диссертация), 1944.
- Рожкова Е.В., Лямина А.Н. Бёмит из бокситов месторождений Южного Урала. "Сов. геология", № 20, М., 1948.
- Рожкова Е.В., Серебрякова М.Б. Применение электродиализа для изучения горных пород, руд и минералов. В сб. "Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов". Госгеолтехиздат, 1957.
- Рудницкая В.С., Зиборова Т.А. Об изучении бокситов методом ИК-спектроскопии. "Геология рудн. м-ний", т. 9, № 4, 1967.
- Руксби Х.П. Окислы и гидроокислы алюминия и железа. В кн. "Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов". "Мир", 1965.
- Серебрякова М.Б. Электродиализ и его применение в минералогии. Сб. "Современные методы минералогического исследования". "Недра", М., 1969.
- Сиротин В.И. Вещественный состав и условия образования глиноземной коры выветривания Белгородского р-на КМА. Автореферат диссертации. ВГУ, Воронеж, 1966.
- Соболева М.В. Изучение лептохлоритов некоторых месторождений СССР. Диссертация. ВИМС, 1940.
- Страхов Н.М. Образование осадков в современных водоемах. АН СССР, М., 1954.
- Терентьева К.Ф. Редкие элементы в бокситах, вып. 6, Госгеолтехиздат. М., 1959.
- Черкасов Ю.А. Микроскопия в проходящем поляризованном свете (с видимой области спектра). "Современные методы минералогического исследования", ч. I, "Недра", М., 1969.
- Щербак О.В. О влиянии концентрации элементов на pH их осаждения. "Минеральное сырье", № 7, 1963.
- Bardossy Gy. Die Entwicklung der Bauxitgeologie seit, 1950. In Symposium sur les bauxites, oxides etc., v. 1. Zagreb, 1964.
- Beneslavskij S.J. Chemical and mineralogical composition of bauxites and some problems concerning the genesis of their minerals. "Acta Geologica", 1959, t. 4, f. 1-2.
- Böhm G. Über Aluminium und Eisenhydroxide. Z. anorg. und allgem. Chem., 149, 3, 1925.
- Brindley G.W. The crystal structure of some chamosite minerals. Miner. Mag. 29, 1951.
- Brindley G.W., Youell R.F. Thermal and x-ray studies of chamosites and chlorites, London, 1950.

Caillere S., Henin S. Sur la preparation et quelques caracteres d'une serie d'aluminates hydrates, Compt. rend. acad. sci. Paris, 1948.

Caillere S., Pobegu Th. Sur les mineraux ferriferes de bauxites. Compt. rend. acad. sci., Paris, 255, 2, 1961.

Freund F. Hydrargillit Entwässerung und Boehmitbildung. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 44, 1967.

Hafner S. Ordnung-Unordnung und Ultrarot-absorption. IV. Die absorption einiger metalloxyde mit Spinellstruktur. 4. Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, B. 115, 1961.

Hartman J.A. The titanium mineralogy of certain bauxites and their parent materials. Econ. Geol., v. 54, 1959.

Iberg R. Zur Kenntnis von Boehmit und Diaspor im Bauzit. Chem. Acta, 1, 40, 1957.

Kostov I. Habit types and cristallogenesis of diaspore and goethite. Подишник Софийск. Ун-та, Геол.-геогр. ф-т, p. 61, 1, 1969.

Lapparent J. Les bauxites de la France meridionale. Min. Carte geol. de la France, Paris, 1930.

Lapparent J. Les mineraux des bauxites francaises. Bull. Soc. Franc. Mineral et cristallogr., 1930, 53, 1-6.

Lapparent J. La boehmite et le diaspore dans les fire-clays de L'Ayrshire (Ecosse). Compt. rend. acad. sci. Paris, 1934, 199.

Lapparent J. Les hydroxides d'aluminium des argiles bauxitiques de L'Ayrshire (Ecosse). Bull. Soc. France, Min., v. 58, 946, 1935.

Abrams Lloyd, Low M.Y.D. Thermal decomposition of fibrillar synthetic boehmite. "Ind. and Eng. Chem., Prod. Res. and Development", 1, 8, 1969.

Milligan W.O., McAtee J.L. Crystal structure of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OOH})_3$. Journ. Phys. Chem., 60, 275, 1956.

Mitra G.B. and Bhattacharjee. Layer disorder in kaolinite during dehydration. Acta crist., v. 25, 8, 1969.

Maurel P. Synthèse hydrothermale de la boehmite a 250°C , 1000 bars, dans le systeme $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Compt. rend. acad. sci., Paris, 263, ser. D, 25, 1966.

Orsel J., Henin S., Caillere S. Layer silicates of oolitic iron ores. Comp. rend. acad. sci., Paris, 229, ser. D, 1949.

Pampuch R., Blaszezak K. Infrared vibrational spectra of kaolin group minerals. Prace Komis. nauk, techn. PAN, Kracowie Ceramica, 3, 1964.

Papée D., Tertian R. Research of the constitution of gels and crystalline hydrates of alumina. Bull. Chim. Soc. France, p. 1301, 1958.

Pauling I. The structure of the micas and related minerals. Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 16, 1930.

Reichert P.B., Jost W.J. The crystal structure of synthetic boehmite, Journ. Chem. Phys., 14, 1946.

Seratosa J.M., Hidalgo A. Orientation of bonds OH in kaolinite. Nature, 195, N 4840, 486, 1962.

Schwarzmann R., Marsmann A. Zur Deutung den IR-spectren festen Hydroxyde mit Wasserstoff bruckenbildung "Naturwissenschaften", Bd. 53, 14, 1966.

Stubičan and Roy R. Isomorphous Substitution and Infrared spectra of the layer lattice. Silicates. Am. Min., 46, 12, 1961.

Swindalò L.D., Fan P.F. Transformation of gibbsite to chlorite in Ocean Bottom Sediment. Science, 157, 379c, 1967.

White W.B., Roy R. Infrared spectra-crystal structure-correlations. 2. Comparison of simple polymorphic minerals. Am. Min., 49, 11-12, 1964.

Wickersheim K.A. Interpretation of the infrared spectrum of boehmite. J. Chem. Phys., v. 42, 22, 1965.

Слано в печать 30.XII.71г. Подписано к печати 29.IV.72г.
Л-111394 Заказ № 107 Тираж 500 Цена 64 коп.

Ротапринт ОЭП ВИМСа